



**TELMA CRISTINA
SINTRA MARQUES**

**COMPOSTOS APOLARES E FONTES EMISSORAS
DOS AEROSSÓIS NO PORTO E COIMBRA**



**TELMA CRISTINA
SINTRA MARQUES**

**COMPOSTOS APOLARES E FONTES EMISSORAS
DOS AEROSSÓIS NO PORTO E COIMBRA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Célia Alves, Investigadora auxiliar do Centro de Estudos de Ambiente e do Mar (CESAM) da Universidade de Aveiro.

À minha família, amigos e namorado pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Directora de Curso)

arguente principal

Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

orientadora

Doutora Célia dos Anjos Alves
Investigadora auxiliar do Centro do Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Doutora Célia dos Anjos Alves, o meu mais sincero agradecimento pelos ensinamentos e incentivos demonstrados ao longo da execução desta Dissertação e por todos os esforços enveredados no sentido de apoiar a minha formação.

Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, pelo acolhimento e disponibilização de meios.

Aos colegas do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Ana Catarina Rocha, Ana Vicente, Cátia Gonçalves e Margarita Evtyugina pela partilha e realização de experiências laboratoriais que facultaram a aquisição dos cromatogramas analisados.

Aos meus amigos do Mestrado em Engenharia do Ambiente Ana Patrícia Fernandes, Elza Almeida e Bruno Nunes, pela camaradagem, incentivo e aconselhamento com que contribuíram para este trabalho.

Aos meus familiares, amigos e namorado, uma palavra de gratidão por terem sido muitas vezes privados da minha companhia e pelo encorajamento que procuraram inculcar-me.

Por último, aos projectos “Chemical characterisation of PM_{2,5} and PM₁₀ urban aerosol” (POCI/AMB/60267/2004) e “Contribution of biomass combustion to air pollutant emissions” (BIOEMI), PTDC/AMB/65706/2006, que promoveram e financiaram o desenvolvimento deste estudo.

palavras-chave

aerossóis atmosféricos, PM_{2,5}, compostos orgânicos, marcadores, fontes emissoras.

resumo

Amostras de aerossóis atmosféricos foram colhidas com um amostrador de elevado caudal durante uma campanha que decorreu durante um mês de Inverno no Porto e em Coimbra, entre 27 Janeiro e 27 Fevereiro 2007. Os filtros com partículas finas (PM_{2,5}) foram extraídos com solventes e o seu conteúdo separado em vários grupos funcionais, seguindo-se a identificação e quantificação dos compostos orgânicos por cromatografia gasosa - espectrometria de massa (GC-MS). Os componentes orgânicos analisados revelaram algumas diferenças entre as amostras do Porto e de Coimbra. Em geral, os níveis de hidrocarbonetos totais na estação urbana de fundo do Porto foram maiores que os de Coimbra. Rácios entre compostos indicadores e a presença de marcadores moleculares derivados do petróleo, tais como os hopanos, o pristano e o fitano, indicam os veículos como a principal fonte de poluentes. A contribuição de compostos biogénicos, sobretudo de hidrocarbonetos associados às cutículas cerosas da vegetação, é também observável em ambas as cidades. Alguns valores diários do índice equivalente de benzo(a)pireno foram superiores a 1 ng/m³ no Porto, indicando um risco adicional de contração de cancro pela população. Relativamente à contribuição das principais fontes emissoras, estima-se que em Coimbra a massa de PM_{2,5} atribuível às emissões de veículos a gasolina e a diesel é inferior à do Porto. O contributo da queima doméstica de biomassa para a matéria particulada é ligeiramente superior em Coimbra.

keywords

atmospheric aerosols, PM_{2.5}, organic compounds, markers, source apportionment

abstract

Samples of atmospheric aerosols were collected with a high flow sampler in Oporto and Coimbra during a winter campaign from 27 January to 27 February 2007. The filters of PM_{2.5} were extracted with solvents and their organic content separated into several functional groups, which were then analysed by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). The organic compounds identified and quantified revealed some differences between samples from Oporto and Coimbra. In general, the levels of total hydrocarbons in the urban background station of Oporto were higher than those of Coimbra. Concentration ratios between specific compounds and the presence of molecular markers derived from petroleum, such as hopanes, pristane and phytane, point out vehicles as the main source of pollutants. The contribution of biogenic compounds, mainly hydrocarbons associated with the waxy cuticle of vegetation, is also observable in both cities. Some benzo(a)pyrene equivalent daily values were higher than 1 ng/m³ in Porto suggesting an additional cancer risk for the population. A rough source apportionment indicates that the PM_{2.5} mass attributable to vehicle emissions is higher in the background atmosphere of Oporto than in Coimbra. The contribution of domestic biomass burning is slightly higher in Coimbra.

ÍNDICE

Agradecimentos

Resumo

Abstract

I. Símbolos e Abreviaturas.....	3
II. Lista de Tabelas.....	5
III. Lista de Figuras.....	5
1. INTRODUÇÃO.....	7
1.1. Tamanho, Natureza e Origem do Aerossol Atmosférico.....	8
1.2. Efeitos dos Aerossóis Atmosféricos	12
1.3. Fundamentos e Objectivos do Trabalho	15
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	16
2.1. Locais e Períodos de Amostragem.....	17
2.2. Amostragem de Aerossóis e Determinação da sua Constituição Carbonácea.....	18
2.3. Extracção e Fraccionamento das Amostras	19
2.4. Análise GC-MS.....	21
2.5. Identificação e Quantificação	22
2.6. Parâmetros Geoquímicos e Razões de Diagnóstico.....	24
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos	26
• <i>n</i> -alcanos	26
• <i>n</i> -alcenos	30
• Outros Compostos Alifáticos.....	30
3.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	32
3.3. Compostos de Carbonilo.....	38

• 2-alcanonas	38
• <i>n</i> -alcanóis	40
3.4. Outros Compostos	40
3.5. Estimativa da Contribuição das Principais Fontes Emissoras	42
4. CONCLUSÕES	45
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

I. Símbolos e Abreviaturas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente;
BaA	Benzo[a]antraceno;
BaP	Benzo[a]pireno;
BaPE	Benzo[a]pireno equivalente;
BFs	Benzo[b]fluoranteno + Benzo[k]fluoranteno;
BghiP	Benzo[ghi]perileno;
BkF	Benzo[k]fluoranteno;
C-C	Carbono-Carbono;
C-H	Carbono-Hidrogénio;
Chry	Criseno;
CMB	Chemical Mass Balance;
CN	Carbono negro;
CO	Carbono orgânico;
CPAHs	Somatório das concentrações dos seguintes HAP: Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo[ghi]perileno;
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento;
DBahA	Dibenzo[ah]antraceno;
et al.	e outros (do latim <i>et alia</i>);
EUA	Estados Unidos da América;
Flu	Fluoranteno;
FR	Forçamento Radiativo;
FRR	Factor de Resposta Relativa;
FRR _A	Factor de Resposta Relativa para o composto A;

GC-MS	Gas Chromatography – Mass Spectrometry (cromatografia gasosa – espectrometria de massa);
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos;
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model;
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]pireno;
IE	Impacto electrónico;
IPC	Índice de preferência de carbonos;
IPCC	International Panel on Climate Change;
NCN	Núcleos de condensação de nuvens;
OMS	Organização Mundial de Saúde;
Pyr	Pireno;
PM _{2,5}	Matéria particulada com diâmetros aerodinâmico inferior a 2,5 µm;
PM ₁₀	Matéria particulada com diâmetro aerodinâmico compreendido entre 2,5 e 10 µm;
R	Reteno;
TPAHs	Concentração total de HAP;
UCM	Mistura complexa não resolvida.

II. Índice de Tabelas

Tabela 1 – Solventes utilizados na coluna com sílica gel para separar várias classes de compostos (Alves, 2001).	20
Tabela 2 – Equipamento e condições operatórias para a análise dos compostos orgânicos presentes nas amostras do Porto e de Coimbra.	22
Tabela 3 - Cálculo de relações entre as concentrações de vários HAP.	25
Tabela 4 – Valores de IPC para o Porto e Coimbra e fontes contributivas para os compostos alifáticos na matéria particulada.	29
Tabela 5 - Comparação dos índices de diagnóstico para a fracção alifática dos aerossóis em diferentes ambientes.	30
Tabela 6 – Índice de homohopanos* para Coimbra e Porto e os respectivos valores típicos de áreas urbanas.	32
Tabela 7 – BaP - índice de carcinogenicidade equivalente de PM _{2,5} (BaPE).	35
Tabela 8 - Razões de concentração entre HAP	36

III. Índice de Figuras

Figura 1 – Fontes emissoras e respectivos poluentes.	9
Figura 2 – Tamanhos mais comuns de partículas.	10
Figura 3 - Esquema da distribuição de tamanhos do aerossol atmosférico. Adaptado de Finlayson – Pitts (2000).	11
Figura 4 - Factores naturais e antrópicos que influenciam o clima do planeta e respectivos forçamentos radiativos.	14
Figura 5 – Esquema representativo de amostragem, extracção, análise em GC-MS e identificação e quantificação dos compostos orgânicos nas amostras.	16
Figura 6 – Localização das estações de amostragem: (a) - estação do Porto; (b) - estação de Coimbra.	18
Figura 7 – Imagem de um amostrador de elevado caudal com cabeça de PM ₁₀ e pratos de impacção.	19
Figura 8 – Filtros utilizados durante a amostragem: (c) - filtro de PM _{2,5-10} e (d) - filtro de PM _{2,5} .	19
Figura 9 – Imagem do sistema de preparação das amostras (Laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro).	20

Figura 10 – Imagem do GC-MS utilizado na análise da composição orgânica das amostras (Laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro).	21
Figura 11 – Exemplo de um cromatograma (e) e respectivo espectro de um dos picos seleccionados (f).	23
Figura 12 – Concentrações da série homóloga de <i>n</i> -alcanos para o Porto e Coimbra (UCM – mistura complexa não resolvida; Pr – pristano; Ph – fitano).	28
Figura 13 – Série homóloga dos hopanos para o Porto e Coimbra (27Ts - neo-hopano; 27Tm – 22, 29, 30-trisnor-17 α (H)-hopano; 29 $\alpha\beta$ - 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano; 29 $\beta\alpha$ - 17 β (H),21 α (H)-30-norhopano; 30 $\alpha\beta$ - 17 α (H),21 β (H)-hopano; 30 $\beta\alpha$ - 17 β (H),21 α (H)-hopano; S e R são os estereoisómeros dos 17 α (H), 21 β (H)-22-hopanos).	31
Figura 14 – Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes na atmosfera do Porto e Coimbra em ng/m ³ .	33
Figura 15 – Índice de carcinogenicidade (BaPE) dos HAPs em Coimbra.	34
Figura 16 – Índice de carcinogenicidade (BaPE) dos HAPs no Porto.	34
Figura 17 – Excedências do índice equivalente de benzo(a)pireno ao longo do período de amostragem.	35
Figura 18 – Relação entre HAP e PM _{2,5} durante a amostragem de Coimbra.	37
Figura 19 – Relação entre HAP e PM _{2,5} durante a amostragem no Porto.	37
Figura 20 – Trajectórias retrógradadas evidenciando o transporte de massas de ar até Coimbra. (g) trajectória “continental”, para o dia 3 de Fevereiro; (h) trajectória “oceânica”, para o dia 9 de Fevereiro.	38
Figura 21 – Concentrações totais das 2-alcanonas presentes nas partículas finas do Porto e Coimbra.	39
Figura 22 - Contribuição percentual de determinada fonte para a massa de PM _{2,5} em Coimbra.	43
Figura 23 - Contribuição percentual de determinada fonte para a massa de PM _{2,5} , no Porto.	44

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é a camada gasosa que envolve a Terra. É vital para o planeta, pois regula o clima e actua como reservatório e meio de transporte de substâncias indispensáveis à vida, como o oxigénio, dióxido de carbono e água, permitindo que tais substâncias sejam trocadas entre os seres vivos e o meio abiótico.

Os centros urbanos apresentam uma complexa mistura de gases e partículas poluentes na atmosfera, emitidos directamente por fontes primárias ou produzidos secundariamente por diversos processos. O transporte de poluentes pela atmosfera contribui para uma exposição não controlada das populações às substâncias tóxicas. Este facto é especialmente relevante em áreas urbanas onde os níveis de alguns poluentes são elevados e a proximidade entre humanos e fontes poluentes é grande.

No último século tem-se assistido ao máximo da intervenção do Homem sobre o planeta Terra, com o aparecimento dos motores a combustão, com a queima de combustíveis fósseis, com o aparecimento das indústrias metalúrgicas e de produtos químicos. Estes processos não foram acompanhados de análises que pudessem avaliar o seu impacto sobre o ambiente, a toxicidade dos resíduos produzidos ou os prováveis danos para a saúde. Por esse motivo, nos últimos anos, temo-nos deparado com os desastrosos resultados deste processo ineficaz e, conseqüentemente, tem-se procurado entender e evitar os efeitos da poluição no planeta e nos seus habitantes.

Um dos elementos que mais tem sido agredido pelo Homem é o ar. Indispensável para a vida, uma vez que não se pode deixar de respirar, provavelmente não recebeu maiores atenções pelo facto de ser abundante, invisível e inodoro. A qualidade do ar que respiramos é um dos principais factores a considerar na saúde humana. Sabendo que inalamos em média cerca de 14 mil litros de ar por dia, facilmente percebemos a influência deste na nossa saúde. Actualmente, a poluição atmosférica tem vindo a tornar-se um motivo de preocupação geral, já que esta oferece riscos tanto ao meio ambiente quanto à saúde pública. As substâncias em concentrações acima de determinados níveis, capazes de produzirem efeitos nocivos no ambiente e nos seres vivos, são consideradas poluentes. Constitui-se, assim, um problema de poluição atmosférica se estes poluentes se encontram no ar, seja na forma de gases, de líquidos ou de partículas (Griffin, 1994; Harrison, 1996). Os seres humanos ao interagir com o meio ambiente produzem resíduos, os quais causam

problemas de poluição do ar. Tais problemas resultam das chamadas fontes de poluição fixas e móveis. As indústrias são as fontes poluentes fixas mais significativas ou de maior potencial poluidor. Os veículos automóveis, juntamente com os comboios, aviões e embarcações marítimas constituem as chamadas fontes poluentes móveis de poluição do ar. A quantidade de efluentes gasosos e particulados tóxicos lançados na atmosfera, pelo excessivo tráfego de veículos e, em menor escala, pela actividade industrial, afecta cada vez mais a qualidade do ar, prejudicando as condições de saúde da população, principalmente a dos centros urbanos (Lee et al, 1995).

1.1. Tamanho, Natureza e Origem do Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico é constituído por partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera, que variam entre 0,01 e 100 μm de diâmetro (Pandis e Seinfeld, 1998), compreendendo, portanto, o material particulado. A composição e tamanho deste dependem das fontes de emissão e de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera.

Actualmente o interesse no aerossol atmosférico é elevado devido principalmente aos seus efeitos na saúde humana e nas alterações climáticas (Hallquist et al., 1999; Virkkula et al., 1999). Estudos e investigações sobre os efeitos mutagénicos das partículas, revelam que os efeitos adversos se devem às partículas finas e à sua capacidade de penetração até zonas profundas dos pulmões e serem portadoras de substâncias tóxicas (Seinfeld, 1989). Contudo, os mecanismos toxicológicos da relação entre partículas atmosféricas e saúde não são ainda de todo conhecidos.

Os aerossóis são formados, evoluem e eventualmente são removidos na circulação atmosférica. Em micro-escala é necessário descrever os processos microfísicos de formação dos aerossóis, enquanto em escala maior são os processos de dinâmica dos aerossóis que são responsáveis pelas conexões entre os vários compartimentos que sofrem troca de substâncias, caracterizando o balanço de massa entre os vários reservatórios.

Quanto à natureza, as partículas do aerossol podem ser de origem primária, isto é, aquele directamente emitido por uma fonte na forma de partículas sólidas ou líquidas, ou pode ser de origem secundária, ou seja, a sua formação dá-se a partir de transformações físico-químicas na atmosfera, principalmente da conversão gás-partícula (Figura 1). A origem do aerossol pode ser natural ou antropogénica. Os processos naturais de geração do aerossol

estão associados com a acção do vento no solo e nas rochas (dando origem a poeira), no mar (produção de *spray* marinho), com emissão biogénica (incluindo a vegetação) e ainda com vulcões e queimadas. Estes processos, maioritariamente mecânicos, originam, em geral, aerossol primário. Processos industriais e de queima de combustíveis, isto é, associados a actividades humanas, levam à emissão de partículas primárias e de gases que na atmosfera se convertem em material particulado, sendo portanto esse material de origem secundária (Griffin, 1994; Rossi et al., 1995; Stephanou e Tsapakis, 2005).

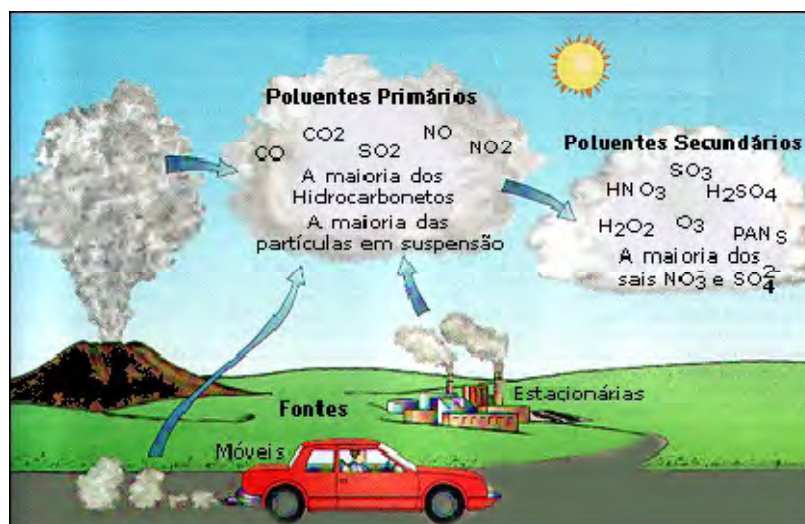


Figura 1 – Fontes emissoras e respectivos poluentes.

De acordo com Pandis e Seinfeld (1998), o aerossol atmosférico é dividido em dois grupos de diferentes tamanhos: o grupo das partículas finas, com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm (PM_{2,5}) e o grupo das partículas grosseiras, com diâmetro aerodinâmico maior ou igual a 2,5 μm e menor ou igual a 10 μm (PM_{2,5-10} ou PM₁₀). A diferença entre as partículas finas e grosseiras é indispensável, pois os dois grupos têm origens diferentes, sofrem processos diferentes na atmosfera e, em geral, são removidas de maneira distinta (Figura 1). A distribuição das partículas de aerossol no ambiente varia com o seu tamanho (Figura 2), tempo, localização e as diversas condições locais (Chudzynski, 2002; McMurry, 1999; Morawaska, 1999).

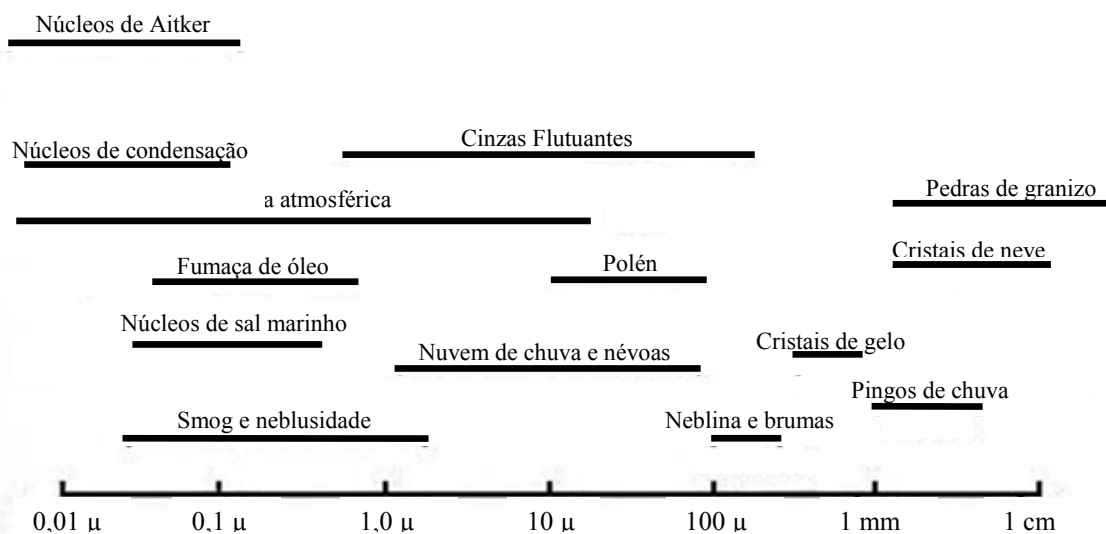


Figura 2 – Tamanhos mais comuns de partículas.

As partículas grosseiras tendem a sedimentar-se e depositar-se na superfície da Terra, ou podem ser removidas por absorção nas gotas de chuva. Mas existem aquelas que permanecem e são transportadas pelo ar durante dias ou semanas (Brasseur et al., 1999). A representação das características do material particulado em função do seu tamanho, que é o parâmetro mais importante para sua descrição, é dada pela Função Distribuição de Tamanho (Figura 3). A figura mostra esquematicamente os processos que influenciam a distribuição de tamanho e a formação do aerossol atmosférico, destacando-se o grande intervalo de tamanhos envolvidos na formação e evolução das partículas.

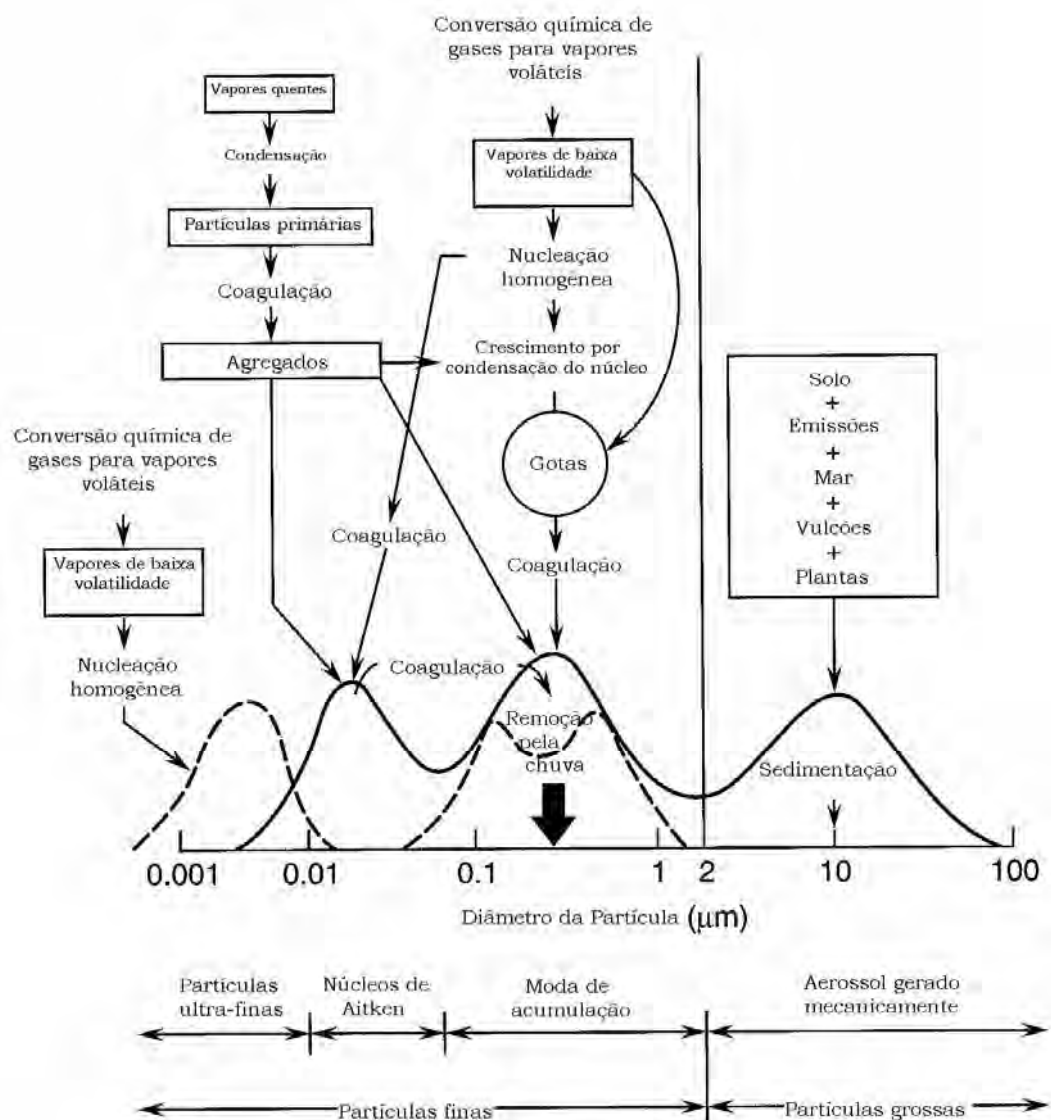


Figura 3 - Esquema da distribuição de tamanhos do aerossol atmosférico. Adaptado de Finlayson – Pitts (2000)

As partículas consideradas grosseiras, geralmente produzidas por processos mecânicos, possuem baixas concentrações em número e maiores diâmetros aerodinâmicos. Em função dessas condições, estas partículas primárias normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem misturar-se a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa. Em função de seu tamanho, estas partículas grosseiras são rapidamente retiradas da atmosfera pelos processos de formação de nuvens e precipitação. A composição química destas reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos presentes nas poeiras e sal marinho. A maioria das partículas biológicas como esporos e pólen também tendem a se encontrar na moda grosseira (Ynoue, 2004). As partículas finas, de diâmetro inferior a

2,5 μm são responsáveis por quase um terço da massa total de partículas nas áreas não urbanas e metade nas áreas urbanas (Finlayson-Pitts, 2000). Estas, formam-se principalmente por meio de reacções químicas ou a partir da coagulação de espécies de menor massa molecular. O conteúdo orgânico médio é geralmente maior para as partículas finas do que para as grosseiras. Por exemplo, a queima incompleta de combustíveis fósseis produz muitas partículas pequenas de fuligem. Outras partículas finas suspensas importantes na atmosfera são também os compostos inorgânicos de enxofre e nitrogénio (Baird, 2002).

1.2. Efeitos dos Aerossóis Atmosféricos

O material particulado é uma preocupação ambiental, sobretudo porque pode reduzir drasticamente o alcance visual ou a visibilidade (Hobbs, 2002), tem relevância para o forçamento radiativo (FR) do clima (Penner et al., 1998), causa impactos negativos na saúde humana (Pope et al., 2004; Poschl, 2005) e tem um papel fundamental na deterioração dos ecossistemas e património construído. Vários estudos sobre a composição atmosférica do material particulado revelam que uma fracção significativa da massa total pode ser atribuído aos compostos orgânicos (Alves et al., 2002; Feng et al., 2006a,b; Park et al., 2002; Zheng et al., 2000). Tem sido dada especial atenção aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), devido às suas características carcinogénicas e mutagénicas (Cancio et al., 2004; Kavouras e Stephanou, 2002; Shimmo et al., 2004; Wang et al., 2006).

Estudos recentes mostram uma associação entre a concentração do aerossol atmosférico e a saúde humana, representando um importante parâmetro de avaliação da saúde pública (Zwozdiak et al., 2001; Iglesias et al., 2003; Fang et al., 2004; Querol et al., 2004; Tsapakis e Stephanou, 2005; Saldiva et al., 2005). As partículas maiores, quando inaladas, são removidas no trato respiratório superior. O sistema respiratório, desde o nariz até à região traqueobranquial, é coberto por uma camada de muco. Por outro lado, as partículas menores (inferiores a 2,5 μm) podem alcançar a região alveolar, que não apresenta camada de muco, onde ocorre a troca de gases.

A redução da visibilidade em áreas urbanas tem como principal causador o material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$). A visibilidade é reduzida pela absorção e dispersão da luz por gases e partículas. A absorção em certos comprimentos de onda por moléculas de gases e

partículas é, em determinados casos, responsável pelas tonalidades na atmosfera (em geral alaranjada nas áreas urbanas). Os principais aerossóis que contribuem para reduzir a visibilidade são os que envolvem compostos de sulfato, nitrato, orgânicos, carbono elementar e poeira do solo. Partículas com diâmetros entre 0,1 e 1 μm são as que mais contribuem para a redução da visibilidade (Miranda, 2001).

O forçamento radiativo define-se com sendo uma mudança instantânea do fluxo radiativo na tropopausa (Hansen et al., 1997), sendo, por isso, influenciado pelo material particulado. As partículas de aerossóis também afectam indirectamente o balanço radiativo da atmosfera e o ciclo hidrológico, através das alterações nas propriedades das nuvens. As partículas de aerossóis actuam como núcleos de condensação de nuvens (NCN), sendo um dos ingredientes principais nos seus mecanismos de formação (Ramanathan et al., 2001; Roberts et al., 2002). Quanto maior a quantidade de NCN, menor o tamanho das gotas das nuvens formadas, o que faz com que as nuvens aumentem a reflectância na faixa da luz visível da radiação solar (deixando menos radiação chegar à superfície) (Kaufman e Fraser, 1997; Ramanathan et al., 2001). O menor tamanho das gotas de nuvens também reduz a eficiência de precipitação e pode promover a sua evaporação, ou ainda inibir a formação de nuvens, devido ao aquecimento da camada atmosférica que contém aerossóis. O aumento da concentração em número de aerossóis devido às fontes antropogénicas pode levar a um aumento da concentração de NCN, o que pode ocasionar maior concentração de gotículas com raios menores, contribuindo para o aumento do albedo das nuvens. Assim, a quantidade de radiação solar reflectida para fora da Terra aumenta e menor quantidade chega à superfície. Desta forma, o forçamento radiativo seria negativo. No entanto, as nuvens, além de absorverem e reflectirem radiação solar, também podem absorver e emitir radiação de onda longa e, neste caso, o forçamento radiativo seria positivo (IPCC, 2007).

O efeito directo dos aerossóis no clima é resultado do mesmo processo físico responsável pela redução da visibilidade. Com o forçamento radiativo negativo, a superfície da Terra tende a arrefecer. Isto é, se houver um aumento de aerossóis, haverá um aumento da dispersão radiativa e, consequentemente, da radiação reflectida pelo planeta, diminuindo a quantidade de radiação solar que chega à superfície da Terra. Alguns componentes minoritários dos aerossóis, como o carbono negro (CN), têm propriedades de absorção da radiação, contribuindo para um forçamento radiativo positivo.

A Figura 4 apresenta o FR e a incerteza associada a cada um dos agentes relevantes para os modelos de prognóstico climático utilizados pelo IPCC. São de salientar as barras de incerteza do FR atribuídas aos aerossóis devido ao efeito directo e indirecto.

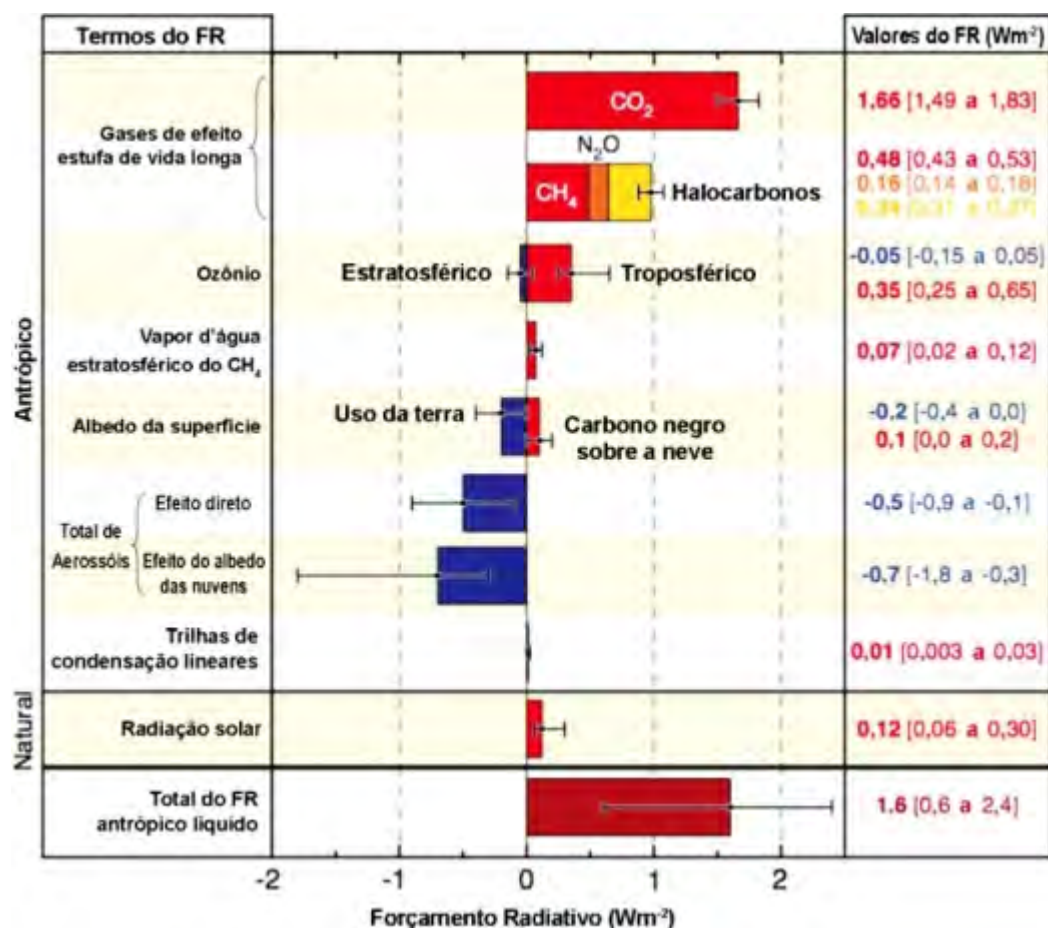


Figura 4 - Factores naturais e antrópicos que influenciam o clima do planeta e respectivos forçamentos radiativos.

1.3. Fundamentos e Objectivos do Trabalho

É de grande interesse o conhecimento detalhado dos constituintes associados ao material particulado da atmosfera, não só para avaliar as suas fontes emissoras como também avaliar as concentrações dos poluentes atmosféricos e riscos em termos dos efeitos na saúde humana e no clima. Segundo estudos recentes, uma parte significativa da massa das partículas atmosféricas pode ser atribuída a constituintes orgânicos, destacando-se os compostos apolares hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), conhecidos pela sua carcinogenicidade. As dificuldades analíticas e a complexidade dos componentes presentes têm, contudo, limitado a obtenção de resultados esclarecedores. Dada a insuficiência de informação para Portugal, foram efectuadas amostragens de partículas finas ($PM_{2,5}$) conjuntamente nas cidades do Porto e Coimbra durante o Inverno num período intensivo de um mês. As amostras obtidas foram extraídas com solventes e os respectivos extractos analisados por GC-MS (cromatografia gasosa - espectrometria de massa).

Como objectivos específicos para este trabalho, salienta-se a aprendizagem dos princípios de funcionamento de um cromatógrafo gasoso com espectrómetro de massas (GC-MS), a análise dos cromatogramas relativos aos constituintes apolares (ou ligeiramente polares) presentes nas amostras de matéria particulada obtidas nas atmosferas urbanas do Porto e Coimbra, no âmbito de um projecto de investigação em curso no Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO), a identificação e quantificação dos constituintes inequivocamente associados a fontes específicas, o cálculo de parâmetros e rácios entre HAP para avaliar a origem das $PM_{2,5}$, bem como o cálculo dos índices de carcinogenicidade das $PM_{2,5}$ nas duas cidades. Com base nas concentrações dos compostos orgânicos, também se pretende estimar a contribuição das principais fontes emissoras responsáveis pela composição das $PM_{2,5}$ nas atmosferas urbanas do Porto e Coimbra e, finalmente, avaliar e interpretar as diferenças entre as duas atmosferas urbanas. Assim, com a realização deste trabalho, podem assinalar-se como objectivos gerais a caracterização detalhada dos compostos orgânicos apolares presentes nas partículas finas amostradas nas atmosferas urbanas do Porto e Coimbra, a avaliação as principais fontes emissoras que contribuíram para a composição analisada, assim como a comparação entre as duas cidades no que se refere à poluição atmosférica particulada.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho experimental envolveu a realização de campanhas de campo e experimentação laboratorial. A apresentação dos locais, os equipamentos utilizados e o calendário das amostragens são descritos seguidamente. A Figura 5 apresenta os procedimentos adoptados neste trabalho prático, começando pela amostragem, passando pela extracção, pela análise em GC-MS e finalizando com a identificação e quantificação dos compostos presentes nas amostras.

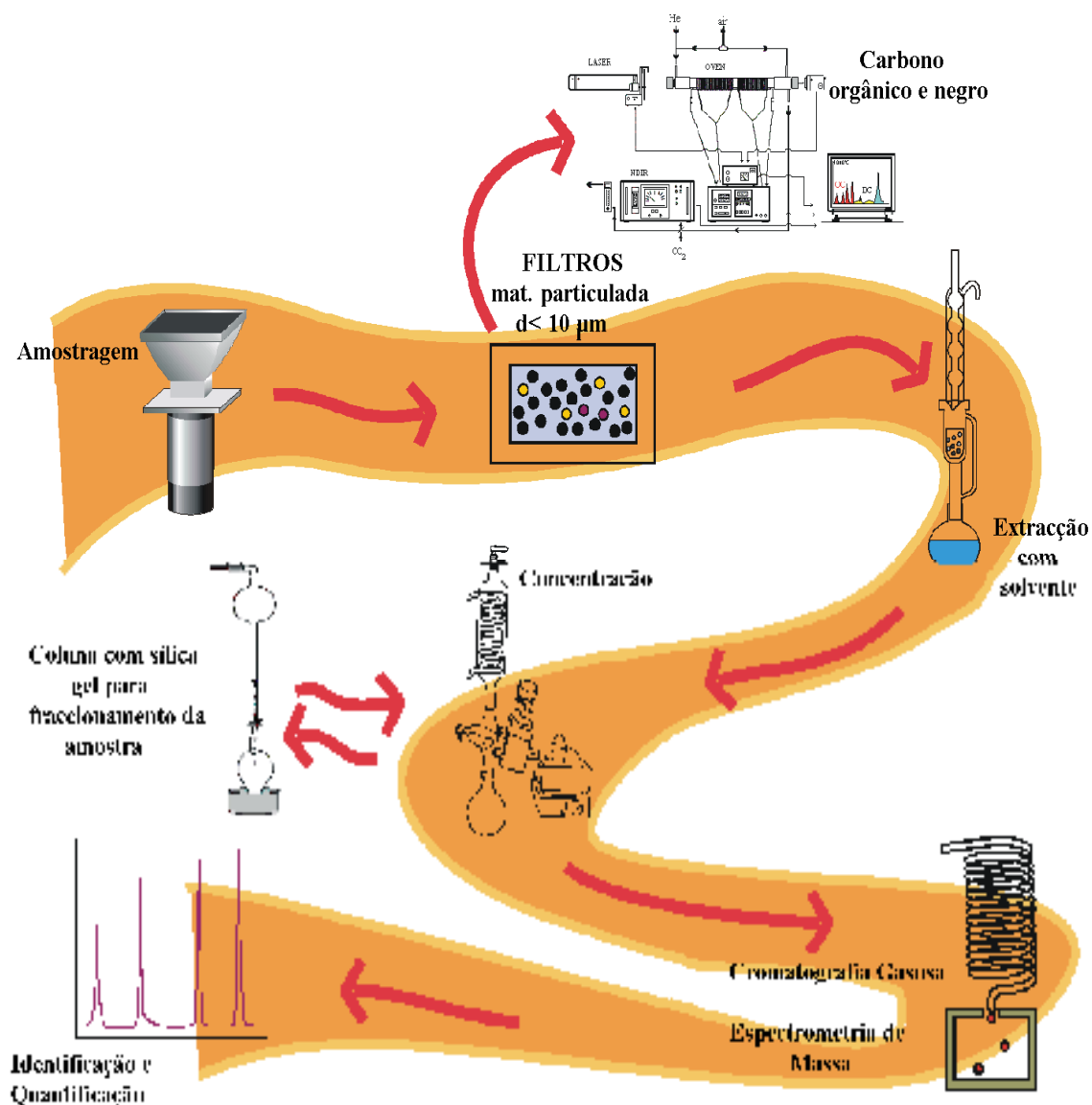


Figura 5 – Esquema representativo de amostragem, extracção, análise em GC-MS e identificação e quantificação dos compostos orgânicos nas amostras.

2.1. Locais e Períodos de Amostragem

A colecta do material particulado foi realizada em duas cidades de grande concentração populacional. Uma das estações de amostragem encontra-se em Coimbra, mais concretamente, no Instituto Geofísico de Coimbra (Figura 6 – (b)). Esta é uma estação do tipo “urbana de fundo”, localizada a uma altitude de 147 metros, a uma latitude de 40°12’80’’N e longitude de 8°24’39’’O. Coimbra é a capital do distrito com o mesmo nome, e situa-se na região centro de Portugal. Tem cerca de 106.800 habitantes e localiza-se a pouco mais de 200 km de Lisboa e a 100 km do Porto, sendo banhada pelo rio Mondego. Nesta cidade, a indústria, o cimento, os produtos alimentares, os lanifícios e a cerâmica são os sectores mais representativos.

A outra estação situa-se na zona do Porto Litoral, mais precisamente na freguesia de Ermesinde (Figura 6 – (a)), estando integrada na rede de qualidade do ar gerida pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA). Tal como a estação descrita anteriormente, esta também é uma estação de fundo urbano, situada a 140 metros de altitude e com coordenadas geográficas de 41°12’24’’N e 8°33’10’’O de latitude e longitude, respectivamente. Considerada a segunda maior cidade portuguesa, o Porto tem cerca de 250.000 habitantes e uma densidade populacional de 6.300 habitantes por quilómetro quadrado, embora a área metropolitana, que agrupa 16 concelhos, totalize mais de 1.679.800 habitantes. A cidade está localizada no norte de Portugal, no estuário do rio Douro, na costa ocidental ibérica. As principais fontes fixas de poluentes atmosféricos são uma refinaria de petróleo, uma petroquímica, uma termoelétrica a trabalhar com gás natural, uma unidade de incineração de resíduos, um porto marítimo internacional e um aeroporto internacional. No entanto, o tráfego automóvel é considerada a fonte emissora de poluentes atmosféricos mais significativa (Pereira et al., 2005).

Trinta amostras diárias de partículas atmosféricas, aproximadamente, foram colectadas em paralelo nas duas estações urbanas de fundo, durante a época de Inverno, entre 27 Janeiro e 27 Fevereiro de 2007.

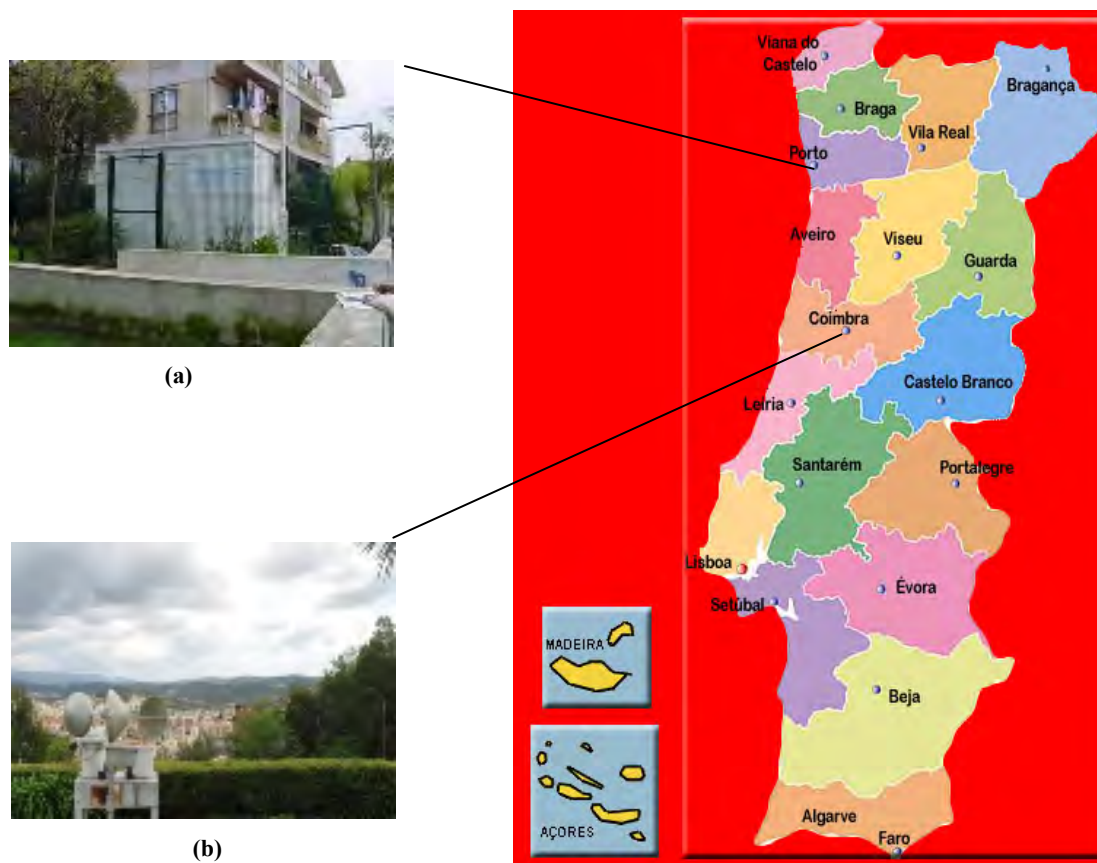


Figura 6 – Localização das estações de amostragem: (a) - estação do Porto; (b) - estação de Coimbra.

2.2. Amostragem de Aerossóis e Determinação da sua Constituição Carbonácea

A colheita de partículas atmosféricas foi efectuada com amostradores de elevado caudal operando a $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ (Figura 7). Utilizaram-se filtros de fibra de quartzo previamente calcinados numa mufla a 500°C , durante 4 horas, para eliminar possíveis interferentes orgânicos. A colheita foi efectuada em pratos de impacção (Figura 8 – (d)), o que permite separar a fracção fina ($\text{PM}_{2,5}$) e a fracção grosseira ($\text{PM}_{2,5-10}$) (Figura 8 – (c)). A amostragem de matéria particulada destinada à análise detalhada dos seus constituintes orgânicos requer a obtenção de massa suficiente de modo a permitir a detecção quantitativa do maior número possível de espécies. É este o motivo pelo qual se recorre à amostragem de elevado caudal.

Com o objectivo de obter a sua composição em carbono negro e carbono orgânico (CN e CO, respectivamente), os filtros foram também analisados por um método termo-

óptico (Pio et al., 1994). É de notar que as análises do material carbonoso não constituem objecto da presente tese.



Figura 7 – Imagem de um amostrador de elevado caudal com cabeça de PM_{10} e pratos de impacção.

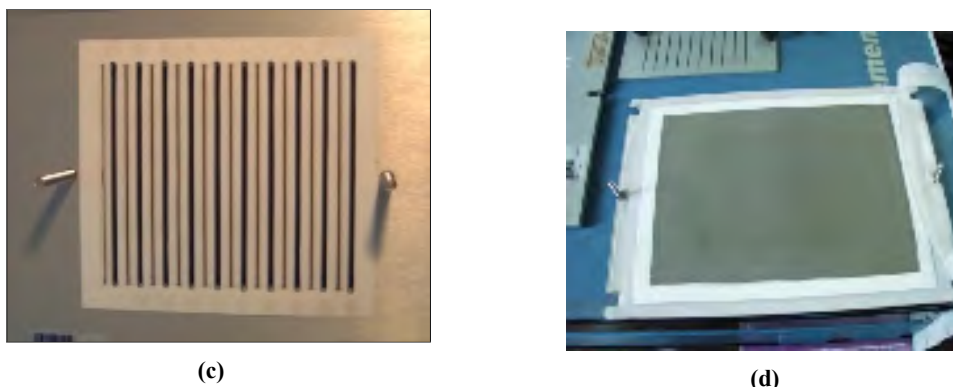


Figura 8 – Filtros utilizados durante a amostragem: (c) - filtro de $PM_{2.5-10}$ e (d) - filtro de $PM_{2.5}$.

2.3. Extracção e Fraccionamento das Amostras

A extracção dos compostos orgânicos das partículas presentes nos filtros efectuou-se em balões com refluxo de diclorometano durante 24 horas. Os extractos orgânicos obtiveram-se após filtração, concentração do filtrado num evaporador rotativo e secagem sob atmosfera de azoto (Alves, 2008). Os frascos usados para guardar os extractos, designam-se frequentemente por *vials*.

Com o objectivo de separar várias classes de compostos (Figura 9), os extractos assim obtidos foram fraccionados numa coluna com 1,5 g de sílica gel, de acordo com a metodologia desenvolvida por Gogou et al. (1998) e Stephanou et al. (1993). Os eluentes

utilizados, os respectivos volumes e as várias classes de compostos orgânicos separados constam no Tabela 1.

Tabela 1 – Solventes utilizados na coluna com sílica gel para separar várias classes de compostos (Alves, 2001).

Fracção	Eluentes	Volumes (mL)	Classes de compostos orgânicos separadas
1	n-hexano	15	Hidrocarbonetos alifáticos
2	n-hexano + tolueno	9,6 + 5,4	Hidrocarbonetos aromáticos
3	n-hexano + diclorometano	7,5 + 7,5	Aldeídos e cetonas
4	n-hexano + acetato de etilo	12 + 8	Álcoois e esteróis
5	Ácido fórmico em metanol (4%)	30	Ácidos gordos e açucars

Depois do fraccionamento em coluna de adsorção, seguiu-se a concentração das 5 fracções resultantes num evaporador rotativo e a sua secagem em atmosfera de azoto.

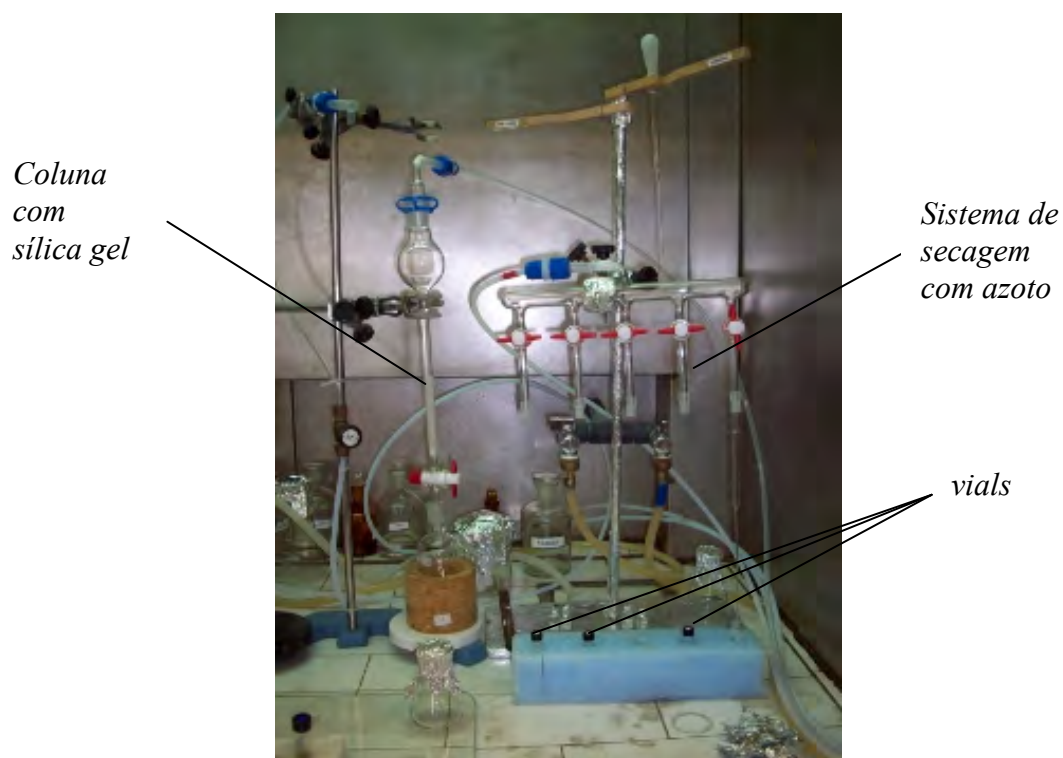


Figura 9 – Imagem do sistema de preparação das amostras (Laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro).

As cinco fracções obtidas são concentradas num evaporador rotativo, transferidas para *vials* e, expostas a uma corrente de azoto até à sua secagem completa. A anteceder a análise cromatográfica é ainda necessário efectuar a derivatização das duas últimas fracções, utilizando agentes sililantes. Neste trabalho prático, foram analisadas apenas as três primeiras fracções, ou seja, as classes dos hidrocarbonetos alifáticos, dos hidrocarbonetos aromáticos e dos aldeídos e cetonas, daí não ser descrita a derivatização dos compostos polares.

2.4. Análise GC-MS

Os extractos individuais são finalmente analisados por GC-MS (Figura 10), de acordo com as condições operatórias descritas no Tabela 2.



Figura 10 – Imagem do GC-MS utilizado na análise da composição orgânica das amostras (Laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro).

Tabela 2 – Equipamento e condições operatórias para a análise dos compostos orgânicos presentes nas amostras do Porto e de Coimbra.

Cromatógrafo gasoso	GC <i>Hewlett Packard</i> , modelo 6890
Espectrómetro de massa	Detector MS <i>Hewlett Packard</i> , modelo 7873, quadrupolar
Colunas Capilares	TRB-5MS 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm
Gás de arraste	Hélio, 1 mL.min ⁻¹
Modo de aquisição	IE 70 eV; 10 scan s ⁻¹
Temperatura da interface e da fonte iónica	Interface: 250 °C Fonte iónica: 230°C
Gama de massas	<i>m/z</i> 50-850
Injecção	<i>Splitless</i>
Programa de temperatura	60°C (1 min); 60-150°C (10°C min ⁻¹) 150-290 (5°C min ⁻¹) 290°C (30 min)

2.5. Identificação e Quantificação

A injeção conjunta das misturas de padrões e de padrões internos permitiu calcular os Factores de Resposta Relativa para os compostos individuais (Hildemann et al., 1994):

$$FRR A = \frac{\text{Área } PI}{\text{Massa } PI} \times \frac{\text{Massa } A}{\text{Área } A} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo,

FRR_A – Factor de Resposta Relativa para o composto padrão A;

Área PI e Área A – Áreas cromatográficas obtidas para o padrão interno e composto padrão A, respectivamente;

Massa PI e Massa A – Massas injectadas de padrão interno e composto padrão A.

A quantificação dos compostos presentes nos vários extractos das amostras foi efectuada aplicando os FRR obtidos com padrões idênticos e resolvendo a Equação 1 em ordem ao termo Massa A. Nos casos em que não se dispunha de padrões externos equivalentes aos analitos, a detecção destes últimos fazia-se com base na fragmentação e na consulta dos espectros armazenados na biblioteca (identificação por tentativa). A determinação mássica assentava na aplicação de FRR médios calculados para cinco compostos da mesma classe orgânica. A identificação dos compostos foi baseada na

comparação dos espectros de massa resultantes com a biblioteca espectral *Wiley 275*, com padrões autênticos e análise dos padrões de fragmentação. Uma descrição detalhada da metodologia analítica, incluindo testes de recuperação de rendimento para diversos compostos, pode ser encontrada em Alves e Pio (2005) e Oliveira et al. (2007a). Esta metodologia foi previamente testada no laboratório do Departamento de Ambiente da Universidade de Aveiro (Alves, 2001; Carvalho, 2003) e também noutros locais (Gogou et al., 1998).

Na figura seguinte pode observar-se um cromatograma com os picos de compostos, assim como um espectro que corresponde a um dos picos seleccionados. O pico seleccionado apresenta um espectro que foi obtido pelas capacidades do programa utilizado e pela biblioteca *Wiley 275* que este possui, referida anteriormente.

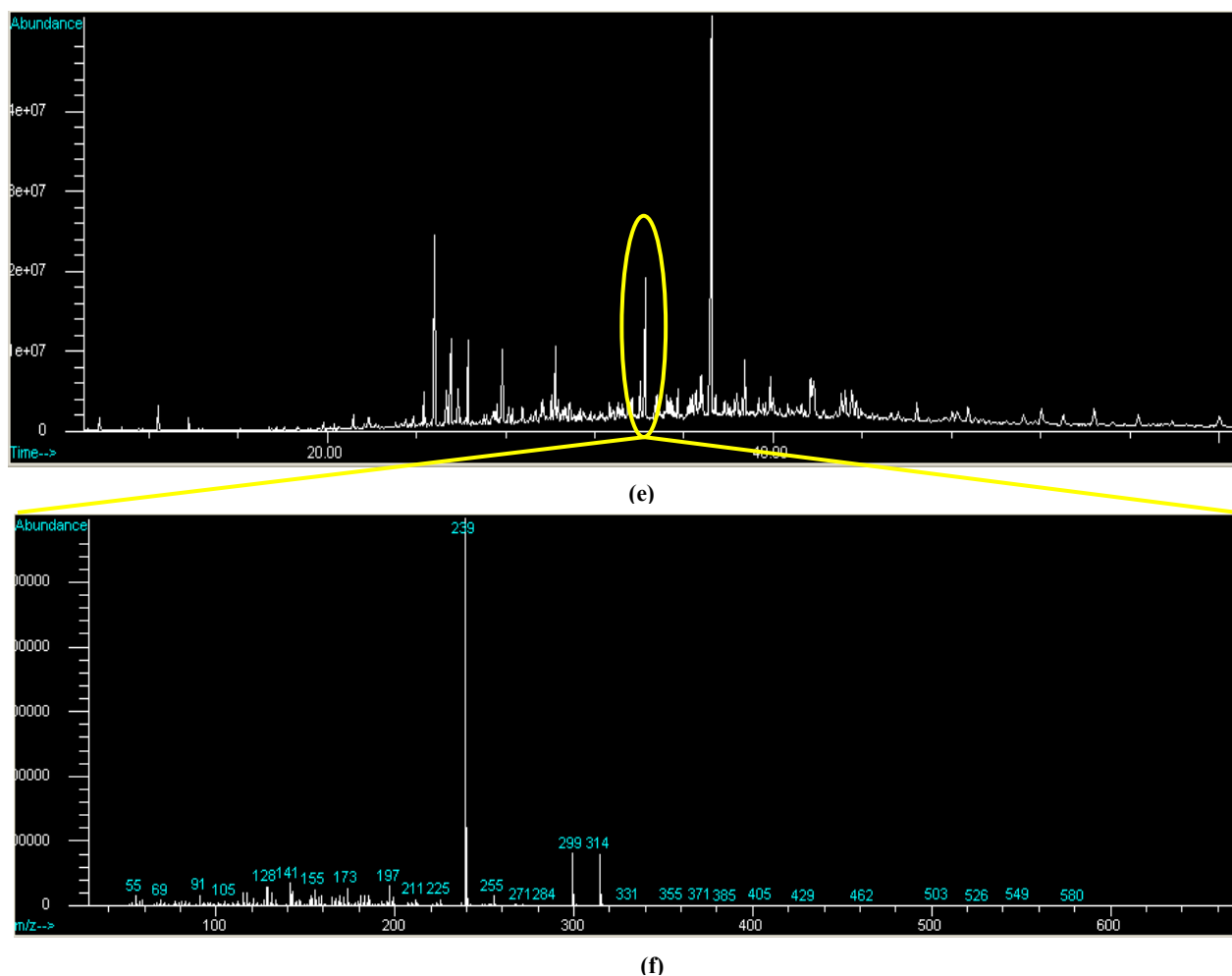


Figura 11 – Exemplo de um cromatograma de Coimbra (e) e respectivo espectro do ácido desidroabiético de um dos picos seleccionados (f).

2.6. Parâmetros Geoquímicos e Razões de Diagnóstico

A identificação e quantificação dos compostos da série homóloga (por exemplo, *n*-alcanos) fornecem dados de suporte que podem ser usados na caracterização das fontes de emissão. O Índice de Preferência de Carbono (IPC) tem sido sugerido como uma ferramenta qualitativa para avaliar a influência das emissões biogénicas e antropogénicas (Simoneit, 1989). Para os *n*-alcanos, *n*-alcanais e *n*-alcanonas, este parâmetro empírico é expresso como o rácio entre a soma das concentrações dos homólogos com número ímpar de carbonos, ao longo de um intervalo, e a soma das concentrações dos homólogos com número par de carbonos, no mesmo intervalo. Assim, para *n*-alcanos, *n*-alcanais e *n*-alcanonas:

$$IPC \text{ global (petróleo)} = \frac{\sum C_{13}-C_{35}}{\sum C_{12}-C_{34}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$IPC \text{ parcial (bactérias e algas)} = \frac{\sum C_{11}-C_{25}}{\sum C_{10}-C_{24}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$IPC \text{ parcial (árvores)} = \frac{\sum C_{27}-C_{35}}{\sum C_{26}-C_{34}} \quad (\text{Equação 4})$$

Valores de IPC próximos da unidade expressam uma entrada significativa de compostos com origem antropogénica. Um valor elevado de IPC, em geral superior a 3, indica uma maior incorporação recente de componentes biogénicos de origem vegetal na amostra de aerossol. Sabendo-se que o petróleo tem IPC próximo da unidade, é possível subtrair esta contribuição para determinar os *n*-alcanos atribuíveis às ceras vegetais (Simoneit et al., 1991a). As concentrações dos *n*-alcanos com origem nas ceras vegetais (*Wax C_n*) são calculados subtraindo à concentração de um dado homólogo (*C_n*) a média das concentrações correspondentes ao homólogo anterior e seguinte, tomando como zero os valores negativos de *Wax C_n*:

$$Wax \ C_n = [C_n] - \left[\frac{(C_{n+1})+(C_{n-1})}{2} \right] \quad (\text{Equação 5})$$

A C_{max} também pode dar uma indicação das fontes que contribuíram para a composição do aerossol. Representa o número de carbonos do composto com concentração máxima na série homóloga (Abas e Simoneit 1996, Simoneit 1989).

Uma avaliação mais aprofundada dos processos que afectam a composição dos hidrocarbonetos, tais como o tipo de veículos emissores (gasolina *versus* diesel) e o tipo de biomassa queimada (lenha, carvão, etc.) pode ser obtida a partir de razões de concentração entre HAP (Bi et al., 2002; Gogou et al. 1996; Tsapakis et al., 2002). Alguns investigadores consideram estas razões como parâmetros geoquímicos (Tabela 3).

Tabela 3 - Cálculo de relações entre as concentrações de vários HAP.

Razão	Compostos utilizados no cálculo
IcdP/(IcdP+BghiP)	IcdP - Indeno[1,2,3-cd]pireno BghiP - Benzo[ghi]perileno
Flu/(Flu+Pyr)	Flu - Fluoranteno Pyr - Pireno
Pyr/BaA	Pyr - Pireno BaA - Benzo[a]antraceno
Flu/Pyr	Flu - Fluoranteno Pyr - Pireno
BaP/BghiP	BaP - Benzo[a]pireno BghiP - Benzo[ghi]perileno
BFs/BghiP	BFs - Benzo[b]fluoranteno + Benzo[k]fluoranteno BghiP - Benzo[ghi]perileno
BaA/Chry	BaA - Benzo[a]antraceno Chry - Criseno
CPAHs/TPAHs	CPAHs - Somatório das concentrações dos seguintes HAP: Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo[ghi]perileno. TPAHs - Concentração total de HAP
BaPE	BaPE – Benzo[a]pireno equivalente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações médias diárias de $PM_{2,5}$ medidas durante as campanhas de amostragem no Porto e em Coimbra foram $29,9 \pm 25,0$ e $19,3 \pm 13,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. As partículas finas representaram $66,7 \pm 17,8$ % da massa de PM_{10} na cidade do Porto, enquanto em Coimbra a percentagem média foi de $70,6 \pm 16,1$ %. As concentrações médias diárias de PM_{10} excederam, nalguns dias, o limite de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ estabelecido pela legislação nacional que regula a qualidade do ar. Da massa de partículas finas amostradas em Coimbra e no Porto, $32,5 \pm 14,6$ e $33,9 \pm 18,5$ %, respectivamente, é representada por carbono orgânico. Nestas partículas ($PM_{2,5}$) foram identificados e quantificados muitos compostos orgânicos individuais, incluindo hidrocarbonetos alifáticos, tais como os *n*-alcanos e os hopanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), cetonas, aldeídos, entre outros, como os ftalatos e metil-ésteres.

3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos, particularmente os alcanos lineares, constituem uma classe ubíqua de compostos orgânicos libertados para a atmosfera por inúmeras fontes, tornando difícil a correlação entre os níveis observados e a respectiva origem.

- ***n*-alcanos**

Os *n*-alcanos, também designados por parafinas, são hidrocarbonetos alifáticos saturados (ligações covalentes simples) que apresentam a fórmula geral C_nH_{2n+2} . Possuem baixa reactividade, porque as ligações simples C-H e C-C são relativamente estáveis e são apolares. Não reagem com ácidos, bases ou metais. O petróleo (em que o octano é um dos principais componentes) não reage com ácido sulfúrico concentrado, metal sódio ou permanganato de potássio. Esta neutralidade é a origem do termo "parafinas" (do Latim "para"+"affinis", que significa "pouca afinidade").

Os cromatogramas obtidos para as várias fracções permitiram identificar várias séries de compostos homólogos. Tanto para o Porto, como para Coimbra, a série dos *n*-alcanos distribui-se entre o tetradecano (C_{14}) e o tetratriacontano (C_{34}) (Figura 12).

Segundo Simoneit et al. (1991), os *n*-alcanos homólogos inferiores a C₂₂ estão essencialmente associados à presença de microrganismos aéreos, pólen, insectos e outras fontes biológicas, embora seja possível a presença em simultâneo de material antropogénico. Os compostos de natureza microbiológica podem resultar, por exemplo, da mobilização do solo. Os *n*-alcanos homólogos superiores a C₂₂ provêm essencialmente das ceras cuticulares das plantas vasculares. Na verdade, o material ceroso das folhas é constituído por compostos alifáticos saturados de cadeia longa, podendo estes ser libertados por acção de diversos factores ambientais, tais como temperaturas elevadas e vento (Rogge et al., 1993b; Simoneit et al., 1988). Podem também ser libertados durante a queima da biomassa vegetal (Alves, 2008). As ceras vegetais funcionam como adsorventes dos contaminantes antropogénicos, formando uma mistura com dupla origem (Simoneit, 1984). Pensa-se que o envelhecimento das espécies torna as suas cutículas cerosas mais ricas em compostos com cadeias mais longas.

A concentração total de alcanos é maior no Porto do que em Coimbra, respectivamente de $34,0 \pm 31,1$ e de $16,5 \pm 14,4$ ng/m³ (Figura 12). Verifica-se uma maior concentração de *n*-alcanos C₂₀-C₂₆, com um máximo em C₂₅ (associado a emissões antrópicas), enquanto entre C₂₇ e C₃₄, o máximo é atingido para o homólogo C₂₉ (derivado de emissões biogénicas). A concentração de C₂₉ dominante, em combinação com as concentrações relativamente baixas de *n*-C_{pares} em relação aos *n*-C_{ímpares}, principalmente para os homólogos superiores a C₂₉, sugere uma importante contribuição biogénica (ceras cuticulares de plantas superiores).

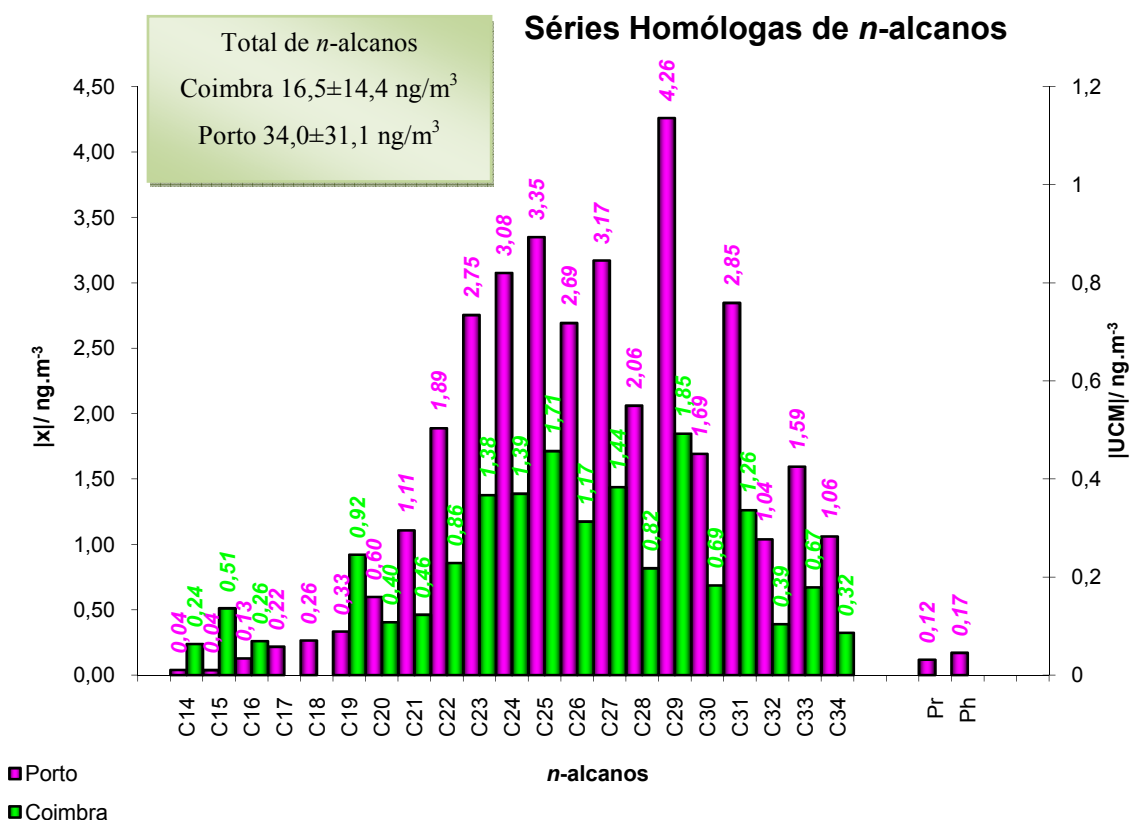


Figura 12 – Concentrações da série homóloga de *n*-alcanos para o Porto e Coimbra (UCM – mistura complexa não resolvida; Pr – pristano; Ph – fitano).

Para além dos *n*-alcanos, na fracção alifática das amostras do Porto e de Coimbra identificaram-se alguns alcenos e alcanos ramificados. Entre estes são de destacar, os dois isoprenóides, pristano (Pr) (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (Ph) (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) que foram identificados em todas as amostras, tanto do Porto como de Coimbra, indicando a contribuição das emissões da combustão de petróleo. A concentração da UCM (mistura complexa não resolvida), caracterizada pela elevação da linha base do cromatograma, é muito superior nas amostras do Porto. A UCM que surge nos cromatogramas da primeira fracção orgânica é atribuível à presença de hidrocarbonetos parafínicos ramificados e cíclicos emitidos na queima de combustíveis fósseis (Alves, 2008).

A identificação cromatográfica, de compostos homólogos permite a determinação do “Índice de Preferência de Carbono” (IPC) e de C_{max} . Um valor superior a 3 é indicativo da recente incorporação de constituintes biogénicos na matéria particulada. A introdução

de contaminantes antropogénicos reduz o IPC para valores próximos de 1. O parâmetro C_{max} é também demonstrativo da origem relativa das emissões que determinam a composição das partículas, sendo sobretudo utilizado como indicador das contribuições para a atmosfera exercidas pelas plantas vasculares (Simoneit, 1989). O C_{max} para ambos os locais de amostragem corresponde ao homólogo C_{29} , seguindo-se o C_{25} e o C_{27} . Os valores de IPC calculados para as amostras de ambos os locais de amostragem encontram-se na Tabela 4, bem como as suas fontes.

Tabela 4 – Valores de IPC para o Porto e Coimbra e fontes contributivas para os compostos alifáticos na matéria particulada.

	Coimbra	Porto	
	média \pm desvio padrão		Valores típicos em áreas urbanas*
IPC (global)	1,57 \pm 0,44	1,37 \pm 0,12	≈ 1
IPC (petrogénico)	1,62 \pm 0,48	1,34 \pm 0,09	0,81
IPC (biogénico)	1,53 \pm 0,43	1,33 \pm 0,152	1,96
U/R	10,8 \pm 6,62	12,9 \pm 6,27	$\gg 1$
Wax (%)	25,4 \pm 8,08	19,1 \pm 4,02	14-25

*Barrero et al 2008.

Os valores de IPC obtidos revelam que as emissões antropogénicas e as ceras existentes nas cutículas das plantas vasculares determinam em grande parte a composição das amostras em hidrocarbonetos alifáticos. O parâmetro $Wax C_n$ está relacionado com concentrações dos n -alcanos com origem nas ceras vegetais, apresentando valores bastante elevados em cada uma das amostras. Do total de n -alcanos presentes nas amostras, apenas 20%, aproximadamente, é atribuível a esta fonte biogénica. Em ambas as cidades observa-se um predomínio claro de alcanos emitidos na queima de combustíveis fósseis.

Os valores de IPC e de %Wax obtidos para o Porto e Coimbra são comparáveis aos publicados para outras áreas urbanas e inferiores aos reportados para ambientes rurais e florestais (Tabela 5).

Tabela 5 - Comparação dos índices de diagnóstico para a fracção alifática dos aerossóis em diferentes ambientes.

Localização	Período	Partículas	C _{max}	IPC	U/R*	%Wax	Ref.
Hyytiälä, floresta boreal, Finlândia	Abr 2007	PM _{2.5}	C ₂₂ , C ₂₃	1.2±0.03	9.0±5.4	14.5±3.6	Alves e tal. (2009)
K-pusztá, planície rural, Hungria	Primavera/Verão 2008	PM _{2.5}	C ₂₇ , C ₂₉	6.7±2.2	1.4±0.7	66.3±21.0	Alves e tal. (2009)
San Pietro Capofiume, vale poluído, Itália	Abr 2008	PM ₁	C ₂₂ , C ₂₄	0.54±0.41	9.4±4.8	27.5±12.3	Alves e tal. (2009)
Melpitz, rural, Alemanha	Maio 2008	PM _{2.5} PM ₁₀					Alves e tal. (2009)
Ilha Terceira, Açores, Portugal	Jul 2002-Set 2003 (médias Verão-Inverno)	PM _{2.5}	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	5.1-2.5	1.0-1.7	57.8-42.8	Oliveira <i>et al.</i> (2007)
Aveiro, costeiro, rural, Portugal	Jul 2002-Set 2003 (médias Verão-Inverno)	PM _{2.5}	C ₂₂ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	2.5-1.5	2.9-7.8	44.8-22.5	Oliveira <i>et al.</i> (2007)
Puy de Dôme, rural montanha, França	Jul 2002-Set 2003 (médias Verão-Inverno)	PM ₁₀	C ₂₁ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	5.5-2.2	1.2-2.1	66.2-36.9	Oliveira <i>et al.</i> (2007)
Schauinsland, floresta montanha, Alemanha	Jul 2002-Set 2003 (médias Verão-Inverno)	PM ₁₀	C ₂₄ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	8.2-2.1	0.9-2.4	71.5-31.0	Oliveira <i>et al.</i> (2007)
Sonnblick, montanha, Áustria	Jul 2002-Set 2003 (médias Verão-Inverno)	PM _{2.5}	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	3.2-1.5	5.0-3.8	46.8-18.8	Oliveira <i>et al.</i> (2007)
Atenas, junto à estrada, Grécia	Aug 2003	PM _{2.5}	C ₂₇	1.84	25.25	25.15	Andreou <i>et al.</i> (2008)
Nanjing, urbana, China	2001-2002	PM _{2.5}	C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	1.29-1.54		10.8-15.6	Wang <i>et al.</i> (2006)
Viena, urbana, Áustria	Jan-Dez 2004	PM ₁₀	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	1.23		13.1	Kotianová <i>et al.</i> (2008)
Chapinería, rural, Espanha	Abr 2004 – Abr 2005	PM _{2.5}	C ₂₅	1.3		14	Pindado <i>et al.</i> (2009)
Pequim, China	Agos 2001 – Jul 2002	PM _{2.5}	C ₂₅	1.6		20.0	Huang <i>et al.</i> (2006)

* U/R – rácio entre as concentrações de compostos resolvidos cromatograficamente e as concentrações dos compostos não resolvidos

• *n*-alcenos

Os *n*-alcenos são compostos orgânicos insaturados, uma vez que apresentam ligações covalentes duplas. Para além dos *n*-alcanos, na fracção alifática das amostras do Porto e de Coimbra, identificaram-se alguns *n*-alcenos. Estes alcenos foram quantificados em conjunto. As amostras do Porto apresentam maiores concentrações de *n*-alcenos, atingindo valores máximos de 5,0 ng/m³, enquanto em Coimbra os níveis não excederam 2,4 ng/m³. Pela sua representatividade, é de destacar a presença de octadecenos.

• Outros Compostos Alifáticos

Alguns compostos, tais como os hopanos, são mais dificilmente degradados em função de sua estrutura química. Os hopanos são constituintes comuns do crude e muito resistentes à biodegradação. Devido a sua elevada estabilidade, podem servir como um padrão de referência para avaliação do processo de biodegradação de outros componentes do petróleo.

Para além dos *n*-alcanos de natureza biogénica e dos *n*-alcenos, a fracção alifática engloba também hopanos e alquilcicloalcanos com origem antropogénica. O principal contributo para estes compostos resulta da utilização de combustíveis fósseis e de óleos lubrificantes (Abas et al., 1996; Rogge et al., 1997; Zheng et al., 1997). O trânsito nas imediações do local de amostragem e o transporte das plumas urbanas representam, portanto, as principais fontes deste tipo de compostos.

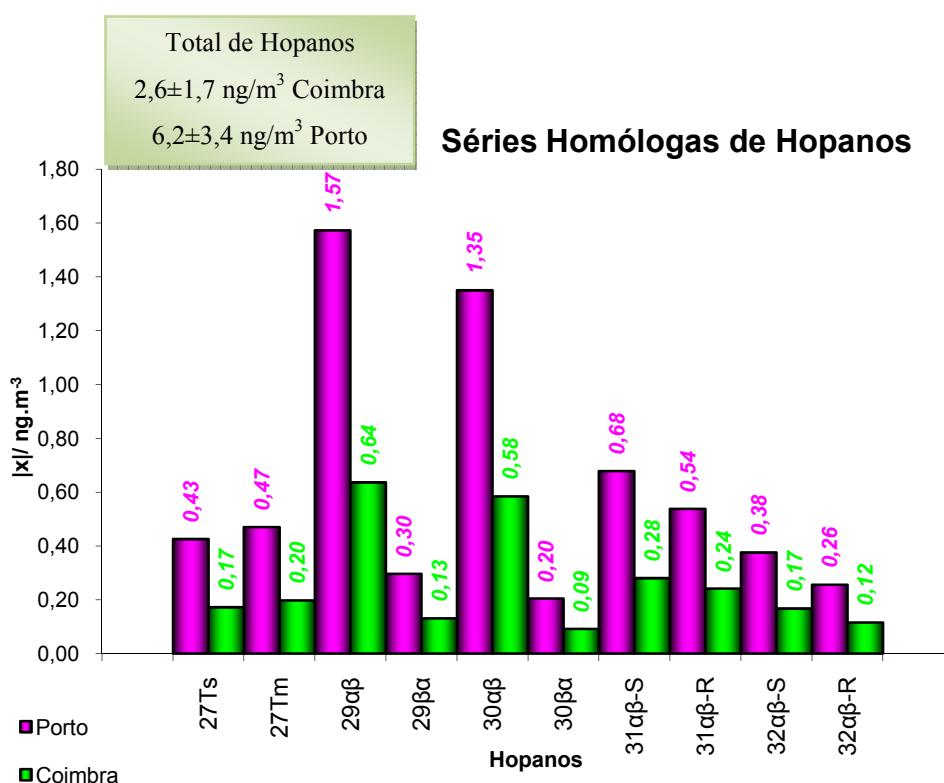


Figura 13 – Série homóloga dos hopanos para o Porto e Coimbra (27Ts - neo-hopano; 27Tm – 22, 29, 30-trisnor-17α(H)-hopano; 29αβ - 17α(H),21β(H)-30-norhopano; 29βα - 17β(H),21α(H)-30-norhopano; 30αβ - 17α(H),21β(H)-hopano; 30βα - 17β(H),21α(H)-hopano; S e R são os estereoisómeros dos 17α(H), 21β(H)-22-hopanos).

As espécies de hopanos são semelhantes em ambos os locais (Figura 13). As concentrações são máximas para o 17α(H),21b(H)-30-norhopano (29αβ), seguido por 17α(H),21b(H)-hopano (30αβ). As concentrações de hopanos no Porto foram duas vezes maiores que as observados em Coimbra. Os aerossóis emitidos por veículos a gasolina ou a gasóleo apresentam distribuições de hopanos revelando maiores concentrações de isómeros 22S comparativamente com os isómeros 22R. Os precursores biogénicos apresentam apenas hopanos com configurações 22R (Alves, 2008).

Tabela 6 – Índice de homohopanos* para Coimbra e Porto e os respectivos valores típicos de áreas urbanas.

	Coimbra	Porto	Valores típicos em áreas urbanas	Fontes
Índice Homohopanos	$0,54 \pm 0,05$	$0,56 \pm 0,03$	0,55 - 0,65	fontes de emissão derivadas do petróleo / emissões devidas à maturação térmica de combustíveis fósseis e / ou produtos derivados / emissões pirogénicas

*IHH=22S/ (22S+22R) (Barrero et al, 2008).

3.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Uma vez que está provado serem cancerígenos e/ou mutagénicos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) representam uma classe orgânica mais investigada do que qualquer outra (Baek et al., 1991; Brown et al., 1996; Crimmins e Baker, 2006; Dyremark et al., 1995; Li et al., 2003). O risco carcinogénico dos HAP na atmosfera pode ser tão alto que deve ser monitorizado, tal como o das dioxinas (Okuda et al., 2006). A queima de combustíveis fósseis é a principal actividade antrópica responsável pela introdução da HAP na atmosfera urbana. Fontes estacionárias, como o aquecimento doméstico, vários processos industriais, incineração e sistemas de produção energética são também responsáveis pela produção de poliaromáticos (Baek et al., 1991; Cincinelli et al., 2007; Lee et al., 2002; Liu et al., 2006; Sklorz et al., 2007). As fontes naturais, responsáveis pela liberação de HAP incluem incêndios florestais, transformação microbiológica de detritos (por exemplo, combustível fóssil) e os mecanismos de biossíntese realizado pelas algas, plantas e bactérias (Cincinelli et al., 2007; Smith e Harrison, 1998). Os HAPs atmosféricos com 3 e 4 anéis são relativamente menos voláteis e distribuem-se entre a fase gasosa e a particulada. Os compostos mais complexos, com mais de 5 anéis na sua estrutura, constituem aqueles que predominantemente são encontrados nos aerossóis (Westerholm et al., 1988).

De um modo geral, verifica-se que as concentrações dos HAPs no Porto são superiores às concentrações de Coimbra (Figura 14). Considerando o total de HAPs, foram obtidas concentrações para Coimbra de $7,3 \pm 7,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para o Porto de $17,7 \pm 17,6 \text{ ng}/\text{m}^3$. Os compostos aromáticos dominantes de 4 a 6 anéis benzénicos na sua estrutura são o IcdP (6 anéis), o BbF (5 anéis) e o Chry (4 anéis). Estes compostos aromáticos indicam a importância das emissões dos veículos nas áreas urbanas. Os HAPs semi-voláteis, com 2 a 3 anéis foram identificados nas amostras. No entanto, devido à sua volatilidade, surgiam

em níveis vestigiais, pelo que as suas concentrações não foram quantificadas. O reteno (R), um traçador para a combustão de madeira (Gogou, 1996), foi quantificado em todas as amostras do Porto e Coimbra, com concentrações semelhantes. O benzo[k]fluoranteno (BkF) e o DBahA apresentaram também concentrações da mesma ordem em ambas as cidades, contrastando com outros compostos policíclicos aromáticos para as quais se mediram níveis significativamente mais elevados na cidade nortenha. Nas Figuras 15 e 16 apresenta-se o índice de carcinogenicidade dos HAPs para as duas áreas urbanas.

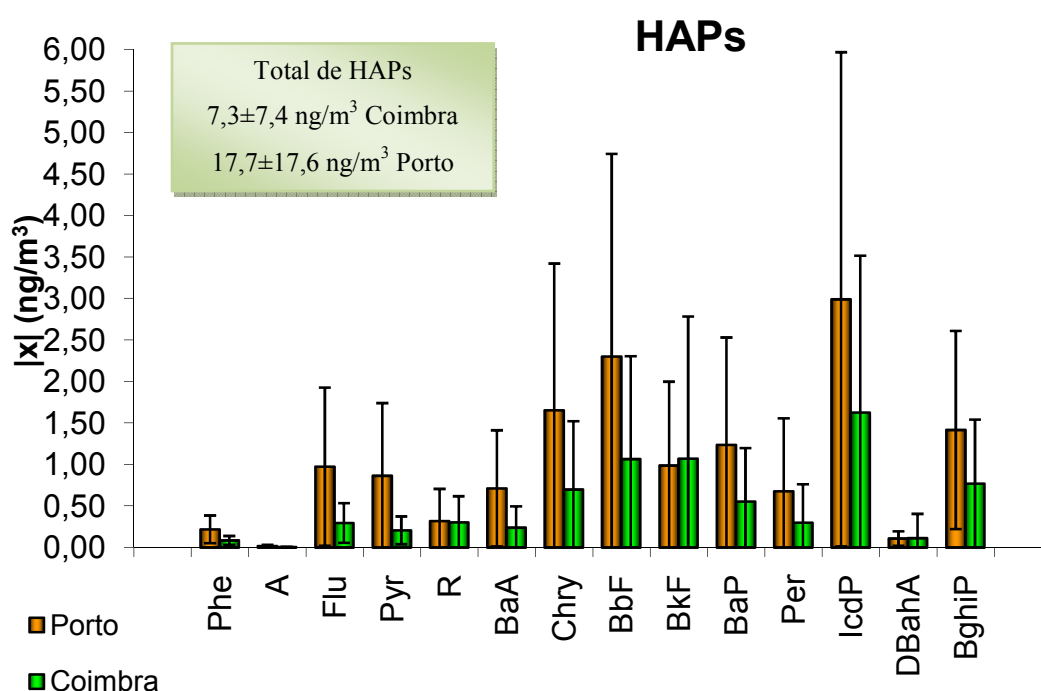


Figura 14 – Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes na atmosfera do Porto e Coimbra em ng/m^3 .

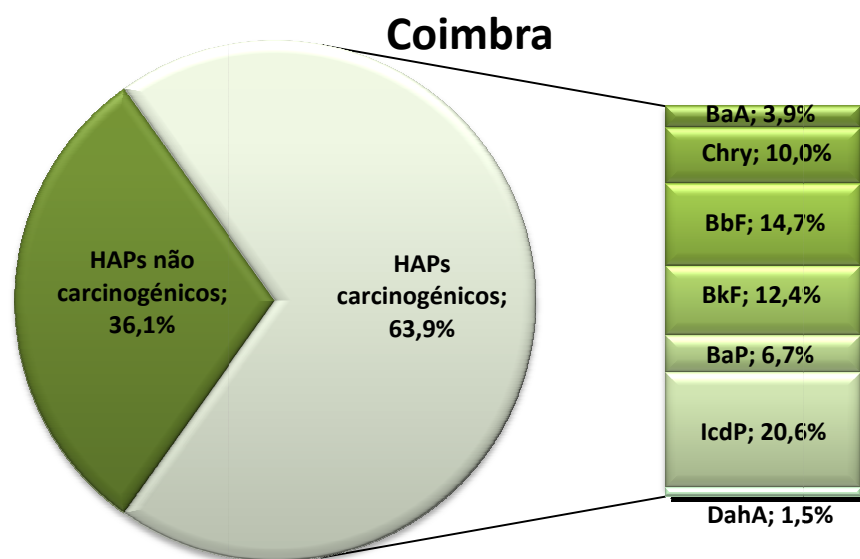


Figura 15 – Índice de carcinogenicidade (BaPE) dos HAPs em Coimbra.

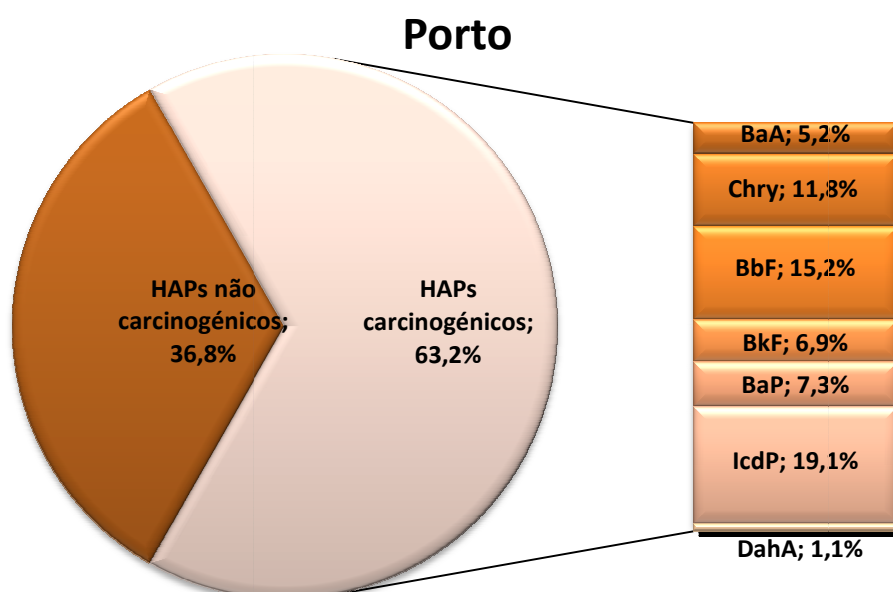


Figura 16 - Índice de carcinogenicidade (BaPE) dos HAPs no Porto.

Dos HAP medidos, a percentagem mássica de espécies carcinogénicas ronda os 63% e 64% no Porto e em Coimbra, respectivamente, indicando um potencial risco para a saúde humana. No Porto, o valor limite de 1 ng/m^3 para o BaPE estabelecido legalmente e pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para protecção da saúde humana foi ultrapassado várias vezes durante o período de amostragem. O número de excedências em Coimbra foi mais reduzido (Figura 17).

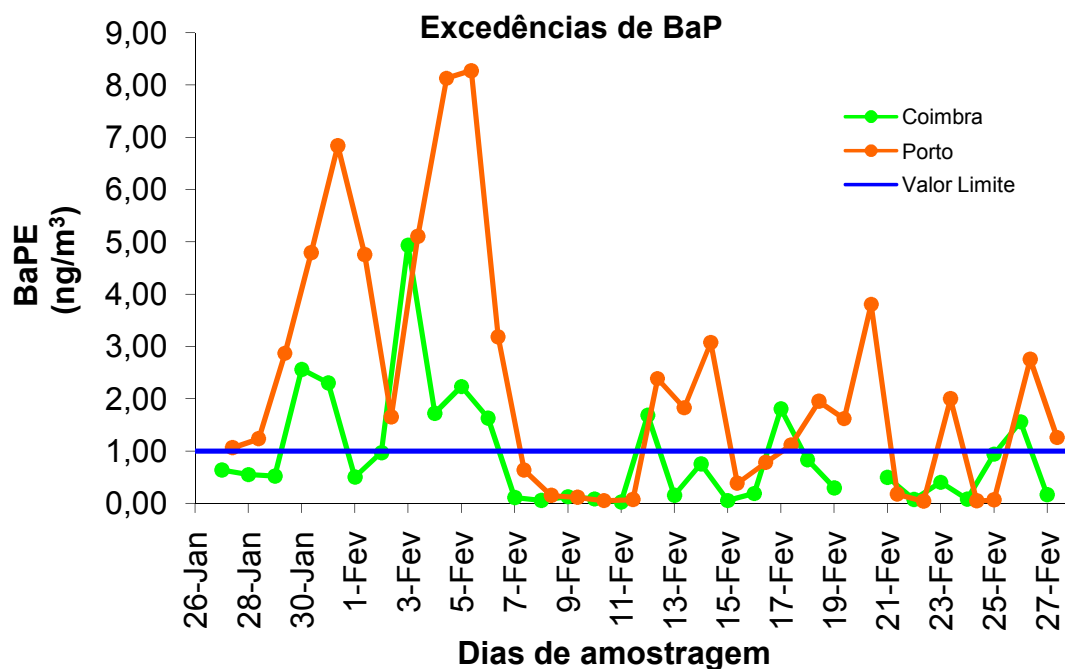


Figura 17 – Excedências do índice equivalente de benzo(a)pireno ao longo do período de amostragem..

Nem a região de Coimbra, nem a do Porto apresentam índices de BaPE muito elevados, comparando com Nanjing (China), Atenas (Grécia), Londres (Inglaterra) e Saragoza (Espanha) (Tabela 7). Das regiões apresentadas, Coimbra e Los Angeles (EUA) são as que apresentam um índice menor, já em Nanjing, na China, estes valores apresentam-se significativamente elevados. Em relação às duas cidades portuguesas, o índice é mais elevado para a atmosfera do Porto.

Tabela 7 – BaP - índice de carcinogenicidade equivalente de PM_{2,5} (BaPE).

	BaPE (ng/m ³)	Ref.
Coimbra, Portugal	0,29 ± 0,25	Este estudo
Porto, Portugal	0,93 ± 0,86	
Los Angeles, EUA	0,27	Wang et al. (2006)
Hong Kong, China	0,64	
Saragoza, Espanha	1,5 - 3,2	
Londres, Inglaterra	1,8	
Atenas, Grécia	3,2	
Nanjing, China	7,1	

Com o objectivo de avaliar as possíveis origens ou processos que afectam a composição dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos encontrados, aplicaram-se relações matemáticas (definidas anteriormente) entre as concentrações de vários HAP (Aceves et al., 1992; Gogou et al., 1996; Rogge et al., 1993c). A tabela seguinte apresenta os resultados da aplicação desta metodologia.

Tabela 8 - Razões de concentração entre HAP.

Razões HAP	Coimbra	Porto		
	média ± desvio padrão		Valores típicos	Fontes
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,63 ± 0,08	0,63 ± 0,09	0,35-0,70 0,56 0,62 0,36-0,57	emissões a diesel emissões de carvão queima de madeira emissões industriais
Flu/(Flu+Pyr)	0,57 ± 0,12	0,52 ± 0,08	0,54 0,56-0,67	pó de estrada ou solo queima de madeira
Pyr/BaP	1,08 ± 0,56	1,56 ± 1,25	0,93 ≈1	queima de madeira emissões de gasolina
Flu/Pyr	2,04 ± 3,6	1,12 ± 0,37	<1 (pirolítico); >1 (petrogénico)	fontes mistas pirolíticas e petrogénicas
BaP/BghiP	0,72 ± 0,71	0,71 ± 0,26	0,3-0,78 0,46-0,81	emissões veículos emissões a diesel
BFs/BghiP	2,92 ± 2,63	2,15 ± 0,58	2,18	queima de madeira
BaA/Chry	0,40 ± 0,11	0,44 ± 0,13	0,48-0,54 0,38-0,64 0,22-0,55	queima de madeira emissões a diesel emissões de gasolina
CPAHs/TPAHs	0,88 ± 0,04	0,90 ± 0,03	≈1 0,51	emissões de diesel e de combustão Emissões por automóveis catalíticos

Em geral, os níveis mais elevados de HAPs coincidem com os de PM_{2,5} (Figuras 18 e 19). A aplicação do modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), de utilização livre a partir da página Web da *National Oceanic and Atmospheric Administration*, permite observar que os picos de concentração de partículas estão associados com o transporte de massas de ar continentais, mais poluídas, enquanto que os valores mínimos se registam em dias influenciados por trajectórias de massas de ar vindas do oceano Atlântico (Figura 20).

Coimbra

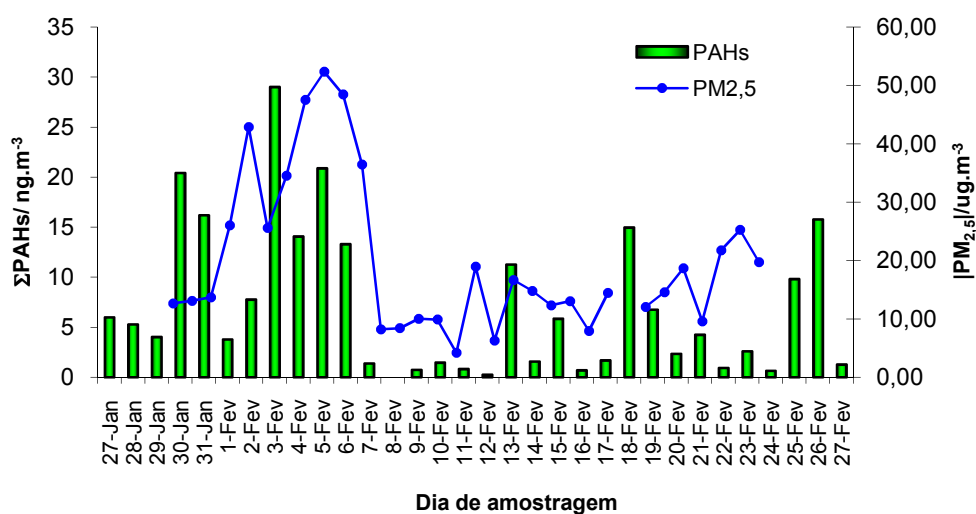


Figura 18 – Relação entre HAP e $\text{PM}_{2,5}$ durante a amostragem de Coimbra.

Porto

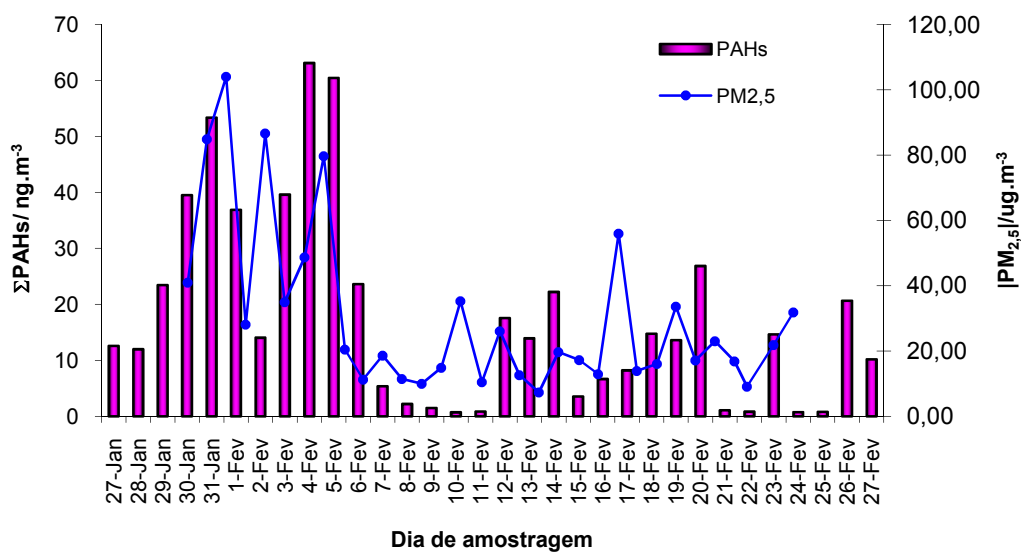


Figura 19 – Relação entre HAP e $\text{PM}_{2,5}$ durante a amostragem no Porto.

No início das amostragens os níveis de HAP e de $\text{PM}_{2,5}$ são mais elevados, para ambos os locais de amostragem.

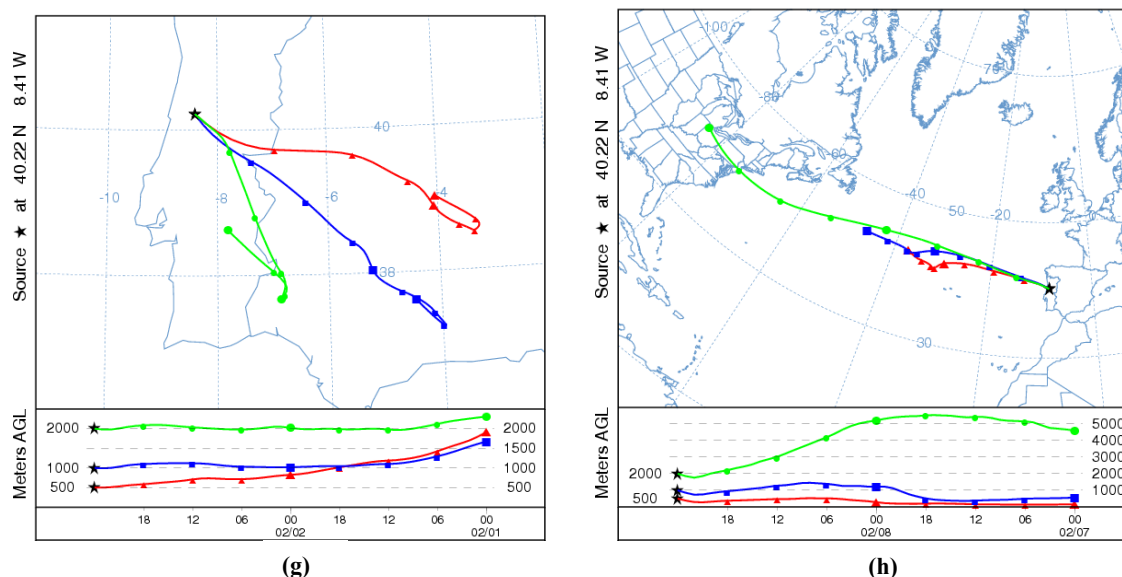


Figura 20 – Trajectórias retrógradas evidenciando o transporte de massas de ar até Coimbra. (g) trajectória “continental”, para o dia 3 de Fevereiro; (h) trajectória “oceânica”, para o dia 9 de Fevereiro.

Nas amostras também foram detectadas quinonas que constituem um grupo de HAP oxigenados. Como representantes deste grupo, podem citar-se a 2,6-di-tert-butil-1,4-benzoquinona, a 9-fluorenona, a 9,10-antraquinona, o 1-pireno-carboxiladeído, 7H-benz[de]antraceno-7-ona, a 7H-benzo[c]fluoren-7-ona, com concentrações individuais da ordem das dezenas de pg/m^3 , exceptuando a a 9,10-antraquinona, cujos níveis médios se aproximam de $70 \text{ ng}/\text{m}^3$.

3.3. Compostos de Carbonilo

As *n*-alcan-2-onas e os *n*-alcanóis são compostos de carbonilo cujos cromatogramas de massa podem ser extraídos do traçado da corrente iónica total por pesquisa de m/z 58 e m/z 82, respectivamente (Kitson et al., 1996).

• 2-alcanonas

A distribuição obtida para as 2-alcanonas encontra-se compreendida entre a 2-tridecanona (C_{13}) e a 2-hentriacontanona (C_{31}) (Figura 21). Os homólogos com menos de 20 carbonos resultam de actividades antropogénicas, de processos oxidativos na atmosfera ou da actuação microbiana sobre outros compostos (Simoneit et al., 1988; Stephanou et al.,

1993). Os compostos superiores ao C₂₀ são característicos das ceras vegetais. Os compostos de maior massa molecular surgem habitualmente nas ceras vegetais, em resultado da oxidação dos hidrocarbonetos insaturados pelo O₃ (Forstner et al., 1997b; Garrec, 1994; Oros et al., 1999; Rogge et al., 1998).

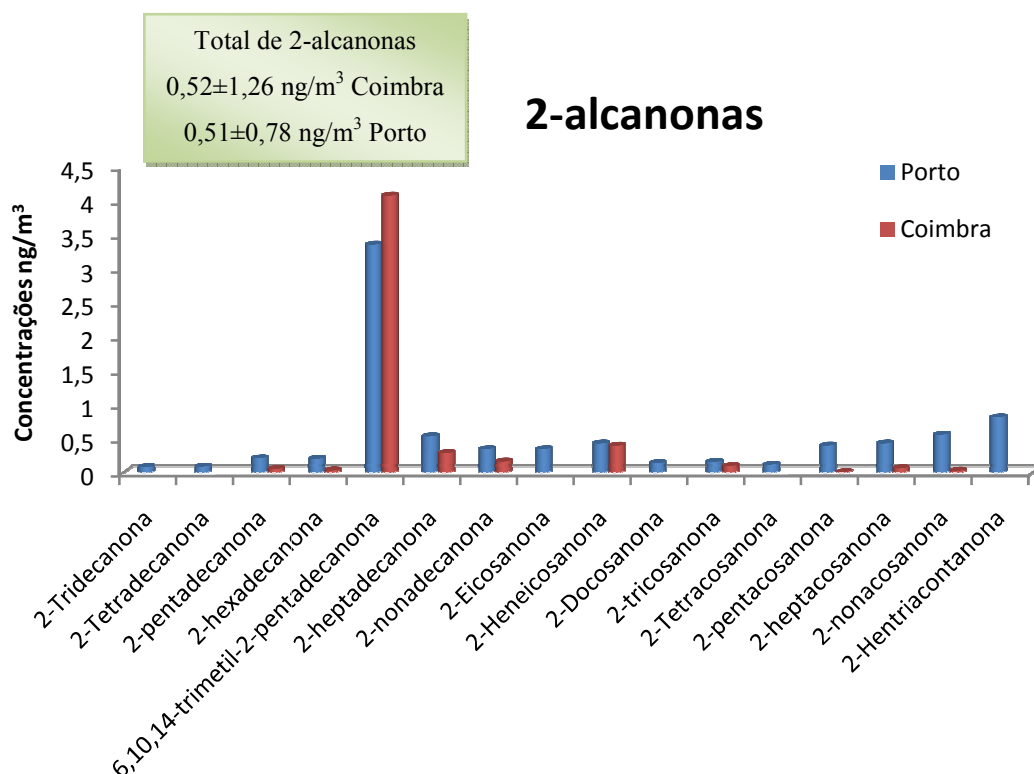


Figura 21 – Concentrações totais das 2-alcanonas presentes nas partículas finas do Porto e Coimbra.

Constata-se que a 2-alcanona que mais predomina nas amostras dos aerossóis é a 6,10,14-trimetil-2-pentadecanona, também chamada de fitona, apresentando uma maior concentração média para Coimbra (4,1 ng/m³) do que para o Porto (3,4 ng/m³) (Figura 21). Esta cetona provém da degradação do fitol da clorofila (Alves, 2008). A nível global, ao Porto estão associados um maior número de alcan-2-onas e concentrações um pouco mais elevadas relativamente a Coimbra. A ausência de homólogos inferiores ao C₂₀ (principalmente em Coimbra) poderá estar relacionada com a ocorrência de mecanismos oxidativos que transformam os aldeídos e as cetonas em ácidos n-alcanóicos (Gogou et al., 1998).

Presentes nas amostras analisadas estão também as furanonas. A detecção destas nos aerossóis foi comprovada previamente numa investigação realizada por Rogge et al. (1991) com o objectivo de estudar as emissões resultantes dos grelhados, assados e frituras de carnes. Os investigadores calculam a libertação total de furanonas para a atmosfera em 84 mg/kg de alimento cozinhado. A formação destas cetonas resulta da lactonização dos ácidos gordos hidroxílicos encontrados nos triglicerídeos da carne. Em Coimbra foi detectada a 3-decildihidro-2(3H)-furanona com uma concentração máxima de 36,7 ng/m³.

A abieta-8,11,13-trien-7-ona constitui outra cetona biogénica também presente em quantidades apreciáveis. É um composto diterpenóide encontrado no óleo essencial extraído das partes aéreas de várias espécies do género *Chryptomeria* (Su et al. 1996), *Aquilegia* (Radulovic et al. 2007), *Picea* (Kinouchi et al. 2000), *Ambrosia* (Wang et al. 2006a), e *Taiwania* (Chang et al. 2005).

- ***n*-alcanáis**

Os *n*-alcanáis detectados apresentam uma composição variável entre C₁₀ (decanal) e C₂₉ (nonacosanal), em séries muito descontínuas com vários homólogos ausentes, sobretudo nas amostras de Coimbra. A distribuição dos compostos superiores ao C₂₀ (eicosanal) apresenta, em geral, uma predominância dos homólogos pares com origem biogénica. Contrariamente ao observado nas amostras do Porto, em Coimbra não foram detectados compostos superiores ao C₂₀. Os *n*-alcanáis inferiores a C₂₀ não manifestam predominância par ou ímpar em termos de número de carbonos e resultam, provavelmente, da oxidação de alcanos ou alcenos (Gogou et al., 1998; Rogge et al., 1998). O homólogo com concentrações mais elevadas, o tetracosanal, atingiu níveis de 1,10 ng/m³ e de 0,01 ng/m³, respectivamente, no Porto e em Coimbra.

3.4. Outros Compostos

A informação bibliográfica referente às fontes de emissão e processos de formação dos ésteres metílicos dos ácidos alcanóicos, é ainda muito escassa. Este tipo de compostos (C₁₇ - C₂₇) foi detectado nas emissões de queima de biomassa (Fine et al., 2004). Schnelle-Kreis et al. (2007) encontraram ésteres metílicos de ácidos alcanóicos em amostras de PM_{2,5} de Augsburg, na Alemanha. Os investigadores atribuíram a presença destes

constituintes à combustão quer de lenha, quer de carvão. Em ambos os locais de amostragem foram detectados ésteres metílicos dos ácidos alcanóicos. O composto mais abundante foi o éster metílico do ácido desidroabiético. As concentrações máximas obtidas foram de 11,3 ng/m³ e 156 ng/m³ para o Porto e Coimbra, respectivamente, registando-se valores médios de 15,3 ng/m³ e 3,5 ng/m³.

Outros compostos encontrados nos aerossóis do Porto e Coimbra foram a nopinona (C₉H₁₄O) e o pinonaldeído (C₁₀H₁₆O₂), considerados produtos secundários de foto-oxidação dos pinenos emitidos pela vegetação (Lee et al. 2006). As concentrações máximas observadas para estes compostos atingiram valores de 0,35 ng/m³ e 9,2 ng/m³, respectivamente.

Dentro da classe de labdanos, o óxido de manoil e o óxido de epimanoil foram identificados nos aerossóis do Porto e Coimbra, registando-se concentrações mais elevadas nas amostras da cidade nortenha. Estes diterpenos naturais são componentes abundantes dos óleos essenciais de dezenas de plantas pertencentes, entre outros, ao género *Cistaceae*, nativo da região do Mediterrâneo (Demetzos et al. 2002).

Foram detectados ainda compostos marcadores da queima de plásticos (Simoneit et al. 2005), tais como o octadecil, 13, 5-di-(tert)-butil-4-hidroxihidrocinate também identificado pelo nome trivial de Irganox 1076, e o tris(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfito, conhecido como Irgafos 168. A queima intencional de resíduos, sobretudo de materiais e sacos de plástico é apontada como fonte emissora destes compostos traçadores. No entanto, os níveis obtidos são, na maior parte das amostras, vestigiais. A presença de Irganox e Irgafos nos aerossóis, ainda que pontual, é mais visível na cidade de Coimbra. Além dos marcadores de plásticos acima mencionados, foram detectados nas amostras diversos derivados do ácido benzenodióico, apontados como cancerígenos (Alves, 2008), tais como os tereftalatos. Dependendo das amostras e dos compostos individuais, as concentrações oscilaram entre valores próximos de 1 até às 100 ng/m³.

3.5. Estimativa da Contribuição das Principais Fontes Emissoras

Para efectuar uma estimativa da contribuição percentual de determinada fonte para a massa de $PM_{2,5}$ pode recorrer-se à seguinte relação:

$$\%PM_{2,5} = \left(\frac{x}{Fe} \right) / PM_{2,5} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo,

x - concentração medida de um composto traçador;

Fe - factor de emissão do composto traçador (massa do composto/ massa de $PM_{2,5}$, em percentagem);

$PM_{2,5}$ - a massa de partículas finas medidas.

Atendendo à listagem de compostos quantificados nas amostras e à literatura internacional sobre compostos traçadores típicos para os aerossóis atmosféricos, seleccionou-se o reteno como marcador da queima de biomassa e os hopanos para estimar a contribuição das emissões dos veículos. Os respectivos valores de Fe foram retirados dos perfis de emissão usados habitualmente no modelo CMB (*Chemical Mass Balance*) para quantificar o contributo das diversas fontes emissoras para a composição química das partículas analisadas (Chow et al., 2007). Os factores de emissão para os hopanos são 0.0146 e 0.0118 (% de $PM_{2,5}$ emitidas) para as emissões de veículos a gasolina e a diesel, respectivamente. Os factores de emissão do reteno são 0.0272 e 0.0149% para a queima doméstica de espécies lenhosas angiospérmicas e gimnospérmicas, respectivamente. As Figuras 22 e 23 mostram os resultados da aplicação desta metodologia. A diferença entre os valores obtidos e o 100% representa a contribuição de outras fontes. As estimativas realizadas atingem valores a rondar os 100% em determinados dias, o que poderá ser tomado como irrealista. O erro associado a estas estimativas poderá advir do facto de se terem usado factores de emissão obtidos para os Estados Unidos, onde o parque automóvel e o tipo de biomassa queimado no sector doméstico não representam idealmente a realidade nacional. Assim, os cálculos efectuados deverão ser encarados como estimativas grosseiras, as quais, apesar das limitações, permitem identificar fontes maioritárias e estabelecer diferenças entre os locais de amostragem. Comparando as duas cidades, observa-se um maior contributo para a massa de $PM_{2,5}$ das emissões dos veículos no Porto.

Em geral, no sector doméstico, queima-se mais biomassa de espécies angiospérmicas (e. g. eucalipto, sobreiro, azinheira, etc.) do que gimnospérmicas (e. g. pinheiro). Em Coimbra, em média, 27 e 33% da massa de $PM_{2.5}$ é atribuível às emissões de veículos a gasolina e a diesel, respectivamente, enquanto a queima doméstica contribui para 15% da massa de $PM_{2.5}$. Em Coimbra, nota-se claramente um maior contributo de queima de biomassa nos finais de Janeiro do que em Fevereiro. No Porto, cerca de 80% da massa de partículas provém das emissões dos veículos, não se notando diferenças significativas entre o contributo da gasolina e do diesel. A queima doméstica de biomassa contribui para 12% da massa, aproximadamente.

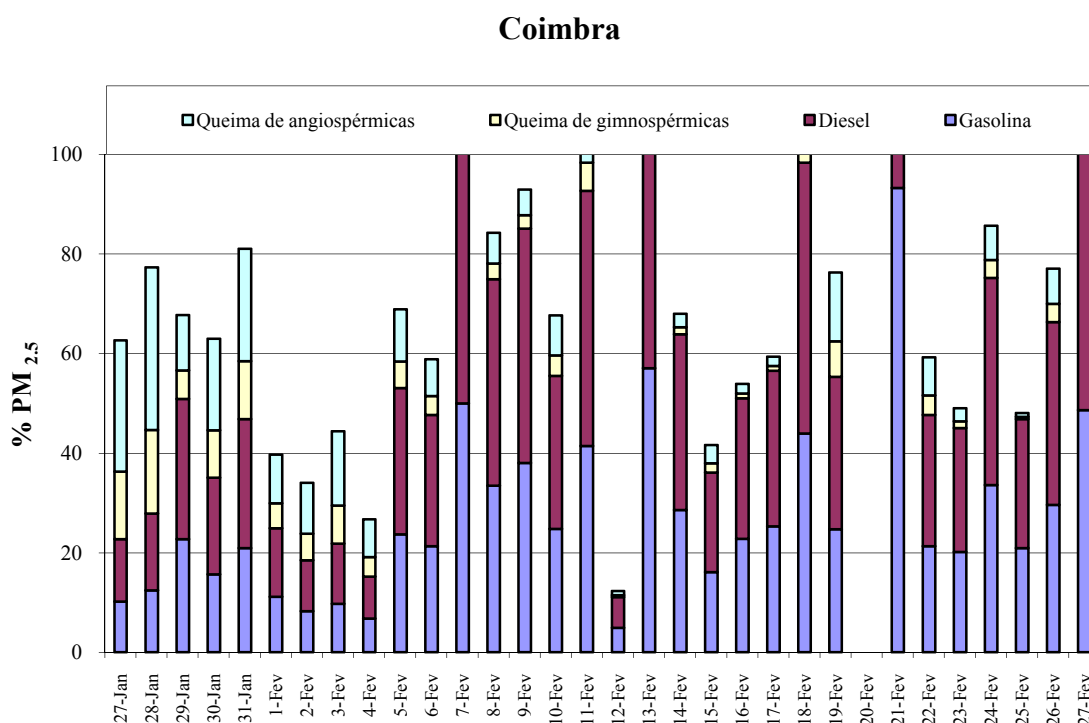


Figura 22 - Contribuição percentual de determinada fonte para a massa de $PM_{2.5}$ em Coimbra.

Porto

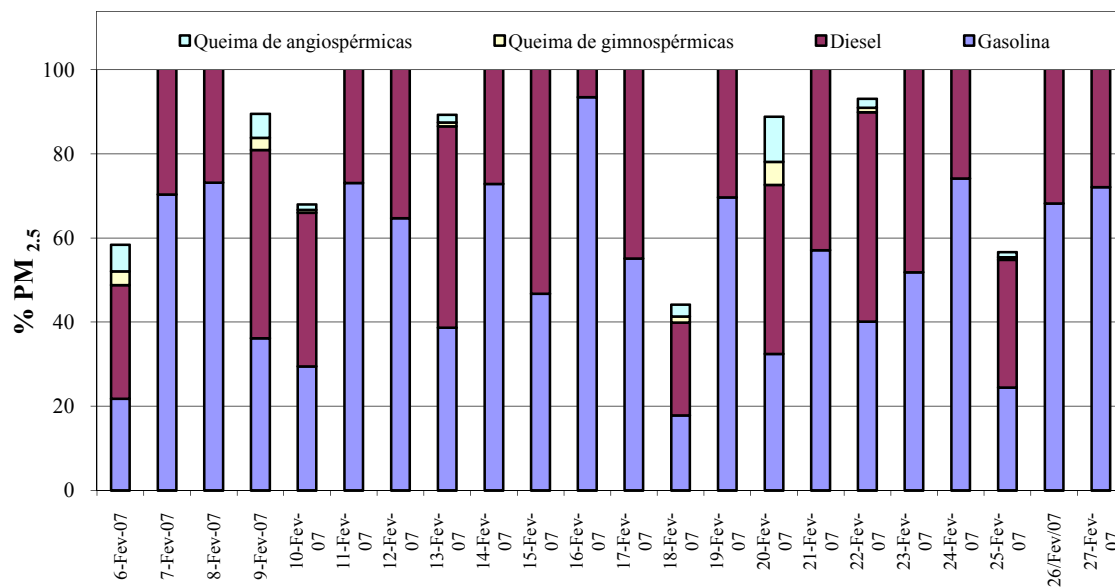


Figura 23 - Contribuição percentual de determinada fonte para a massa de PM_{2.5}, no Porto.

4. CONCLUSÕES

Foram observadas algumas diferenças entre a composição orgânica das partículas finas amostradas nas atmosferas urbanas de fundo do Porto e de Coimbra, sobretudo no que respeita às concentrações totais medidas. Em geral, os níveis de matéria particulada, carbono orgânico e hidrocarbonetos registados no Porto foram mais elevados do que os obtidos para Coimbra. Os rácios entre as concentrações de vários compostos indicadores (e.g. índice de preferência de carbonos) e a presença de marcadores moleculares associados aos combustíveis fósseis, tais como os hopanos, o pristano, o fitano e a “mistura complexa não resolvida”, indicam que as emissões dos veículos como a fonte emissora mais importante. No entanto, a contribuição de compostos biogénicos, sobretudo de hidrocarbonetos associados às cutículas cerosas da vegetação, é também observável em ambas as cidades, representando aproximadamente 20% dos alcanos medidos. As estimativas da contribuição das várias fontes indicam que cerca de 80% da massa de PM_{2,5} é atribuível às emissões dos veículos, não se observando um predomínio claro entre motores a gasolina e a diesel. Em Coimbra a contribuição das emissões automóveis representa 60% da massa de partículas. A queima doméstica de biomassa destaca-se como a segunda fonte para a poluição particulada, contribuindo para 12 e 15% da massa medida no Porto e em Coimbra, respectivamente. As espécies lenhosas angiospérmicas (e.g. eucalipto, sobreiro e azinheira) são mais queimadas do que as gimnospérmicas (pinheiro). As limitações associadas à realização de estimativas da contribuição das várias fontes emissoras, utilizando perfis publicados para os Estados Unidos, sugerem a necessidade de obtenção de factores de emissão específicos para o nosso parque automóvel e para a queima das espécies lenhosas representativas da floresta nacional.

Alguns valores do índice equivalente do benzo(a)pireno superiores a 1 ng/m³, sobretudo no Porto, e a presença de vários ftalatos cancerígenos, indicam um risco acrescido de cancro para a população e a necessidade de adopção de medidas correctivas e preventivas para diminuir os níveis de poluição atmosférica, nomeadamente a nível de políticas de transporte e de sistemas energéticos mais eficientes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS M. R. B. e SIMONEIT B. R. T. (1996). Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmospheric Environment*, 15: 2779–2793.

ALVES C., DUARTE A. e PIO C.; (1999) Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in Giesta, Portugal. *International Conference on Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s*. 19-21 May, Venice, Italy.

ALVES, C. (2001). Origin and composition of organic matter present in atmospheric aerosols. *Ph. D. Thesis*, University of Aveiro, Portugal.

ALVES, C., PIO, C. A., e DUARTE, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35: 5485–5496.

ALVES C., CARVALHO A. e PIO C. (2002). Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols. *Journal Geophysics Research*, 107(D21): 8345–8353.

ALVES C. e PIO C. (2005). Secondary organic compounds in atmospheric aerosols: speciation and formation mechanisms. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16: 1017–1029.

ALVES C., PIO C., CARVALHO A., SANTOS C. (2006). Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. *Chemosphere*, 63: 153–164.

ALVES C. (2008) Characterization of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. ISSN 0001-3765.

ALVES C. A. e PIO C. (2008). Molecular markers, essential oils and diagnostic parameters as indicators for assessing the origin and constitution of organic matter in atmospheric aerosols. *International Journal of Environment and Pollution*, 32: (3).

ALVES C. A., VICENTE A., EVTYUGINA M., PIO C., HOFFER A., KISS G., DECESARI S., SPINDLER G., HILLAMO R., SWIETLICKI E. (2009) Lipophilic organic compounds in aerosols from selected EUCAARI sites. *EUCAARI Annual Meeting*, 17-20 Nov., Stockholm, 10 pgs. Sweden.

ALVES C. A., GONÇALVES, C., MIRANTE F., NUNES T., EVTYUGINA M., DE LA CAMPA A. S., ROCHA A. C., MARQUES M. C. (2009) Organic speciation of atmospheric particles in Alvão Natural Park (Portugal). *Environmental Monitoring Assessment*, doi 10.1007/s10661-009-1116-1.

ACEVES M. e GRIMALT J. O. (1992) Gas chromatographic screening of organic compounds in urban aerosols. *Journal of Chromatography*, 655: 133-140.

AZIMI, S., ROCHER, V., MULLER, M., MOILLERON, R., e THEVENOT, D. R. (2005). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *The Science of the Total Environment*, 337: 223–239.

BAEK S. O., FIELD R. A., GOLDSTONE M. E., KIRK P. W., LESTER J. N. e PERRY R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollution*, 60: 279–300.

BAIRD, C. (2002). *Química Ambiental*. 2. Ed. Porto Alegre: Bookman.

BI X., SHENG G., PENG P., ZHANG Z. e FU J. (2002). Extractable organic matter in PM10 from LiWan district of Guangzhou City, PR China. *Science Total Environment*, 300: 213–228.

BARRERO M. A., MAZQUIARÁN, L. (2008). Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons *Atmospheric Research*, 85: 288-299.

BRASSEUR G.P., ORLANDO J. J. e TYNDAL G.S. (1999). Atmospheric chemistry and global change. Oxford (England): Oxford University Press, 654 p.

- BROWN J. R., FIELD R. A., GOLDSTONE M. E., LESTER J. N. e PERRY R. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992. *Science Total Environment*, 177: 73–84.
- CANCIO J. A. L., CASTELLANO A. V., SANTANA MARTÍN S. S. e RODRÍGUEZ J. F. S. (2004). Size distributions of PAHs in ambient air particles of two areas of Las Palmas de Gran Canaria. *Water, Air, Soil Pollution*, 154: 127–138.
- CARVALHO A., PIO A. e SANTOS C. (2003). Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols. *Atmospheric Environment*, 37: 1775–1783.
- CHANG, C. I., TSENG, M. H., e KOU, Y. H. (2005). Five new diterpenoids from the bark of *Taiwania cryptomerioides*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 53: 286–289.
- CHOW J. C., WATSON J. G., LOWENTHAL D. H., CHEN L.W. A., ZIELINSKA B., MAZZOLENI L. R., e MAGLIANO K. L. (2007). Evaluation of organic markers for chemical mass balance source apportionment at the Fresno Supersite. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1741–1754.
- CHUDZYNSKI S., CZYZEWSKI A., ERNST K., KARASINSKI G. (2002), Multiwavelength Lidar for Measurements of Atmospheric Aerosol, *Optics and Lasers in Engineering*, 37: p. 91-99.
- CINCINELLI A., BUBBA M., MARTELLINI T., GAMBARO A. e LEPRI L. (2007). Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere*, 68: 472-478.
- CRIMMINS B. S. e BAKER J. E. (2006). Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*, 40: 6764–6779.
- DEMETZOS C., ANASTASAKI T., e PERDETZOGLOU D. (2002). A chemometric Interpopulation study of the essential oils of *Cistus creticus* L. growing in Crete (Greece). *Zeitschrift für Naturforschung*, 57c: 89–94.

- DYREMARK A., WESTERHOLM R., ÖVERIK E. e GUSTAVSSON J. A. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emissions from charcoal grilling. *Atmospheric Environment*, 29: 1553–1558.
- FANG G. C., WU Y. S., CHEN M. H., HO T. T., HUANG S. H. e RAU J. Y. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmospheric Environment*, 38: 3385–3391.
- FENG J., CHAN C. K., FANG M., HU M., HE L. e TANG X. (2006). Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai. *Chemosphere*, 64: 1393–1400.
- FINE, P. M., CASS, G. R. e Simoneit, B. R. T (2004). Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States. *Environmental Engineering Science*. 21: 387.
- FINLAYSON-PITTS B. J., PITTS J. N., Jr. (2000). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - *Theory, Experiments, and Applications* (Academic Press, San Diego, CA,).
- FORSTNER H. J. L., FLAGAN R. C. e SEINFELD J. H. (1997b) Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of the higher alkenes: 1-octene and 1-decene. *Atmospheric Environment*, 31: 1953-1964.
- GARREC, J. P. (1994) Cuticular characteristics in the detection of plant stress due to air pollution – New problems in the use of these cuticular characteristics. Em PERCY K. E., CAPE J. N., JAGELS R. e SIMPSON C. J. (eds.) *Air Pollutants and the Leaf Cuticle*, G36: 113-122, *NATO ASI Series*, Germany.
- GOGOU A., STRATIGAKIS N., KANAKIDOU M. e STEPHANOU E. (1996). Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic geochemistry*, 25: 79–96.
- GOGOU A., APOSTOLAKI M. e STEPHANOU E. (1998). Determination of organic markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 799: 215-231.

GRAHAM B., MAYOL-BRACERO O. L., GUYIN P., ROBERTS G. C., DECESARI S., FACCHINI M. C., ARTAXO P., MAENHAUT W., KÖLL P. e ANDREA M.O. (2002). Watersoluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. 1. Characterization by NMR and GCMS. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D20): 8047–8062.

GRIFFIN, R. D. (1994). Principles of Air Quality Management. *Lewis Publishers*, USA.

HALLQUIST M., WÄNGBERG I., LJUNGSTRÖM E., BARNES I. e BECKER K. H. (1999). Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated of selected monoterpenes. *Environmental Science and Technology*, 33: 553-559.

HANSEN J., SATO M. e RUEDY R. (1997). Radiative forcing and climate response. *Journal of Geophysical Research*, 102 (D6): 6831-6864.

HARRISON, R. M. (1996). Pollution: causes, effects and control. 3^a ed. *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK.

HILDEMAN L. M., KLINEDINST D. B., KLOUDA G. A., CURRIE L. A. e CASS G. R. (1994) Sources of urban contemporary carbon aerosol. *Environmental Science and Technology*, 28: 1565-1576.

HOBBS P.V. (2002). Clean air slots amid atmospheric pollution. *Nature* 415: 861.

IGLESIAS M. P., MAHÍA L., LORENZO S. M. (2003). A new methods for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, 37: 4171-4175.

IPCC – International Panel On Climate Change: *Climate Change 2007: The 4th assessment report to the intergovernmental panel on climate change*, available at <http://www.ipcc.ch>.

KAUFMAN Y. J. e FRASER R. S. (1997). Confirmation of smoke particles effect on clouds and climate forcing. *Science*, 277: 1,636-1,639.

KAVOURAS I. G. e STEPHANOU E. G. (2002a). Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation. *Environ Science Technology*, 36: 5083–5091.

KAVOURAS I. G. A. e STEPHANOU E. G. (2002b). Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine and forest atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D8): 4069, doi: 10.1029/2000JD000278.

KINOUCHI Y., OHTSU H., NISHINO H., MATSUNAGA S., e TANAKA, R. (2000). Potential antitumor-promoting diterpenoids from the stem of *Picea glehni*. *Journal of Natural Products*, 63: 817–820.

KITSON F. G., LARSEN B. S. e MCEWEN C. N. (1996) Gas chromatography and mass spectrometry – *A practical guide*. Academic Press, San Diego, E.U.A.

LEE A., GOLDSTEIN A. H., KEYWOOD M. D., GAO, S., VARUTBANGKUL, V., BAHREINI, R., et al. (2006). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research*, 11: D07302.

LEE W. J., WANG Y. F., LIN T. C., CHEN Y. Y., LIN W. C., KU C. C., CHENG J. T. (1995). PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Science of the Total Environment*, 159: 185-200.

LEE W. J., LIOW M. C., TSAI P. J. e HSIEH L. T. (2002). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. *Atmospheric Environment*, 36: 781-790.

LI C. T., LIN Y. C., LEE W. J. e TSAI P. J. (2003). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere. *Environmental Health Perspectives*, 111: 483–487.

LIU Y., SKLORZ M., SCHNELLE-KREIS J., ORASCHE J., FERGE T., KETTRUP A. e ZIMMERMANN R. (2006). Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere*, 62: 1889–1898.

MCMURRY P. H. (1999). A Review of Atmospheric Aerosol Measurements. *Atmospheric Environment*, 34: 1959-1999.

MIRANDA R. M. (2001). Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. *Tese de doutorado*, IAGUSP.

MORAWSKA L., THOMAS S., JAMRISKA M., JOHNSON G. (1999). The Modality of Particle Size Distributions of Environmental Aerosols. *Atmospheric Environment*, 33: 4401-4411.

OKUDA T., NAOI D., TENMOKU M., TANAKA S., HE K., MA Y., YANG F., LEI Y., JIA Y. e ZHANG D. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection. *Chemosphere*, 65: 427–465.

OLIVEIRA C., PIO C., ALVES C., EVTYUGINA M., SANTOSA P., GONÇALVES V., NUNES T., SILVESTRE A. J. D., PALMGREN F., WAHLINC P., HARRADD S. (2007). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41: 5555–5570

OLIVEIRA C. J. S. *et al.* (2007a). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41: 5555–5570.

OLIVEIRA T., PIO C., ALVES C., SILVESTRE A., EVTYUGINA M., AFONSO J., CASEIRO A., LEGRAND M. (2007). Air quality and organic compounds in aerosols from a coastal rural area in the Western Iberian Peninsula over a year long period: Characterization, loads and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 41: 3631–3643.

- OROS D. R. e SIMONEIT B. R. T. (1999). Identification of molecular tracers in organic aerosols from temperate climate vegetation subjected to biomass burning. *Aerosol Science and Technology*, 31: 433–445.
- PARK S. S., KIM Y. J. e FUNG K. (2002). PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea. *Atmospheric Environment*, 36: 1287–1297.
- PENNER J. E., CHUANG C. C., GRANT K.. (1998). Climate forcing by carbonaceous and sulphate aerosols. *Climate Dynamics* 14: 839–851.
- PEREIRA M. C., FERRAZ M. C. M. A., SANTOS R. C. (2005). Relevant aspects of air quality in Oporto (Portugal): PM₁₀ and O₃. *Environmental Monitoring and Assessment*, 101: 203-221.
- PIO C., CASTRO L. M. e RAMOS M. (1994). Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol behaviour of atmospheric pollutants. Edit ANGELETTI G. e RESTELLI G. Report EUR 15609/1 EN. *European Commission*, Brussels, 1: 706-711.
- POPE C. A., BURNETT T. R., THURSTON G. D., THUN M. J., CALLE E. E., KREWSKI D. e GODLESKI J. J. (2004). Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution – Epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. *Circulation*, 109: 71–77.
- POSCHL U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International*, 44: 7520 – 7540.
- QUEROL X., ALASTUEY A., VIANA M. M., RODRIGUEZ S., ARTINANO B., SALVADOR P., SANTOS S. G., PATIER R. F., RUIZ C. R., DE LA ROSA J., DE LA CAMPA A. S., MENENDEZ M., GIL J. I. (2004). Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Journal of Aerosol Science*, 35: 1151-1172.
- RADULOVIC N., DEKIC M., ZLATKOVIC B., DEKIC S., DEKIC V., PALIC R. (2007): A Detailed Analysis of Volatile Constituents of *Aquilegia pancicii* Degen, a Serbian Steno-Endemic species. *Chemical Papers*, 61(5): 405-409

RAMANATHAN V., CRUTZEN P. J., KIEHL J.T., ROSENFELD D. (2001). Aerosols, Climate and the Hydrological Cycle. *Science Compass Review*, 294: 2119-2124.

RAVINDRA K., SOKHI R.S. e VAN GRIEKEN R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13): 2895-2921.

ROBERTS G., ARTAXO P., ZHOU J., SWIETLICKI E., ANDREA M. O. (2002). Sensitivity os CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: case study from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 107: doi: 10.1029/2001JD000583.

ROGGE W. F., HILDEMAN L. M., MAZUREK M. A., CASS G. R., SIMONEIT B. R. T. (1991); Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science Technology*, 25: 1112-1125.

ROGGE W. F., HILDEMAN L. M., MAZUREK M. A., CASS G. R. e SIMONEIT B. R. T. (1993b). Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science Technology*, 27: 2700–2711.

ROGGE W. F., HILDEMAN L. M., MAZUREK M. A., CASS G. R. e SIMONEIT B. R. T. (1993c). Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science Technology*, 27: 2736–2744.

ROGGE W. F., HILDEMAN L. M., MAZUREK M. A., CASS G. R. e SIMONEIT B. R. T. (1997a). Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning N.º 2 distillate fuel oil. *Environmental Science Technology*, 31: 2731–2737.

ROGGE W. F., HILDEMAN L. M., MAZUREK M. A., CASS G. R. e SIMONEIT B. R. T. (1997b). Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar plot plumes. *Environmental Science Technology*, 31: 2726–2730.

ROGGE W. F., HILDEMAN L. M., MAZUREK M. A., CASS G. R., e SIMONEIT B. R. T. (1998). Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology*, 32: 13–22.

- ROSSI C., POLI P., BUSCHINI A., CASSONI F., CATTANI S., DEMUNARI, E. (1995). Comparative investigations among meteorological conditions, air chemical-physical pollutants and airborne particulate mutagenicity: a long-term study (1990-1994) from a northern Italian Town. *Chemosphere*, 30: 1829-1845.
- SALDIVA P. H., CARVALHO-OLIVEIRA R., POZO R. M., LOBO D. J. A., LICHTENFELS A. J. F. C., MARTINS-JR H. A., BUSTILHO J. O. W. V., SAIKI M., SATO I. M. (2005). Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in São Paulo, Brazil. *Environmental Research*, 98: 1-7.
- SCHNELLE-KREIS J., SKLORZ M., ORASCHE J., STÖLZEL M., PETERS A. and ZIMMERMANN R. (2007). Semi volatile organic compounds in ambient PM_{2.5}. seasonal trends and daily resolved source contributions. *Environmental Science and Technology*, 41: 3821.
- SEINFELD J. (1989). Urban air pollution: State of science. *Science*, 243: 745-752.
- SEINFELD J. H., PANDIS S. N., (1998). Air Pollution to Climate Change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley, New York.
- SHIMMO M., JANTTI J., AALTO P., HARTONEN K., HYOTYLAINEN T., KULMALA M. e RIEKKOLA M. L. (2004a). Characterisation of organic compounds in aerosol particles from a Finnish forest by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography- mass spectrometry. *Anal Bioanal Chemistry*, 378: 1982–1990
- SIMONEIT B. R. T. (1984). Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmospheric Environment*, 18: 51–67.
- SIMONEIT B. R. T., COX R.E. e STANDLEY L.J. (1988). Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. *Atmospheric Environment*, 22: 983–1004.

SIMONEIT B. R. T. e MAZUREK M. A. (1989). Organic tracers in ambient aerosols and rain. *Aerosol Science Technology*, 10: 267–291.

SIMONEIT B. R. T., SHENG G., CHEN X., FU J., ZHANG J. e XU Y. (1991a). Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment*, 25A: 2111–2129.

SIMONEIT B. R. T., CARDOSO J. N. e ROBINSON N. (1991b). An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the South Atlantic from about 30-70°S. *Chemosphere*, 23: 447–465.

SIMONEIT B. R. T., CRISP P. T., MAZUREK M. A. e STANDLEY L.J. (1991c). Composition of extractable organic matter of aerosols from the Blue Mountains and southeast coast of Australia. *Environment International*, 17: 405–419.

SIMONEIT B. R. T., MEDEIROS P. M., e DIDYK B. M. (2005). Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 39: 6961–6970.

SKLORZ M., SCHNELLE-KREIS J., LIU Y., ORASCHE J. e ZIMMERMANN R. (2007). Daytime resolved analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosol samples– Impact of sources and meteorological conditions. *Chemosphere*, 67: 934–943.

SHIMMO M., SAARNIO K., AALTO P., HARTONEN K., HYÖTYLÄINEN T., KULMALA M. e RIEKKOLA M. L. (2004b). Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47: 223–241.

SMITH D. J. T. e HARRISON R. M. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. In: HARRISON R. e VAN GRIEKEN R., Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, England, *J Wiley e Sons*, 5: 253–294.

STEPHANOU E. e STRATIGAKIS N. (1993). Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 644: 141-151.

SU W. C., FANG J. M. e CHENG Y. S. (1996). Diterpenoids from leaves of *Cryptomeria japonica*. *Phytochemistry*, 41: 255–261.

TSAPAKIS M., LAGOUDAKI E., STEPHANOU E. G., KAVOURAS I. G., KOUTRAKIS P., OYOLA P. A. e BAER D. (2002). The composition and sources of PM_{2.5} organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, 36: 3851–3863.

TSAPAKIS M., STEPHANOU E. G. (2005). Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/ particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133: 147-156.

VIRKKULA A., VAN DINGENEN R., RAES F. e HJORTH J. (1999). Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene, and β -pinene. *Journal of Geophysical Research*, 104: 3569-3579.

YNOUE R. (2004) Modelagem Numérica da Formação, Crescimento e Transporte das Partículas Inorgânicas Secundárias Constituintes do Aerossol Urbano na Região Metropolitana de São Paulo. *Tese apresentada ao IAG para obtenção do título de doutor em ciências*.

WANG P. H., KONG C. H., e ZHANG C. X. (2006a). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil from *Ambrosia trifida* L. *Molecules*, 11: 549–555.

WANG G., KAWAMURA K., LEE S., HO K. e CAO J. (2006^a). Molecular, seasonal and spatial distribution of organic aerosols from fourteen Chinese cities. *Environmental Science of Technology*, 40: 4619–4625.

WANG G., KAWAMURA K., WATANABE T., LEE S., HO K. e CAO J. (2006b). High loading and source strengths of organic aerosols in China. *Geophysical Research Letters*, 33: L22801, doi:10.1029/2006/GL027624.

WESTERHOLM R., STENBERG U. e ALSBERG T. (1988) Some aspects of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use of a dilution tunnel, and its validity for measurement in ambient air. *Atmospheric Environment*, 22: 1005-1010.

ZHENG M., WAN T. S. M., FANG M. e WANG F. (1997). Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong-Kong. Identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment*, 31: 227–237.

ZHENG M., FANG M., WANG F. e TO K. L. (2000). Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 34: 2691–2702.

ZWOZDZIAK J., JADCZYK P., KUCHARCZYK J. (2001). Seasonal variability of the mutagenicity of airborne particles in the town center. *Journal of Aerosol Science*, 32: 409-423.